

SÉRIE A, N° 144

N° D'ORDRE : 166

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Jean-Marc DUMOULIN

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES VINYLALCOYL CARBINOLS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

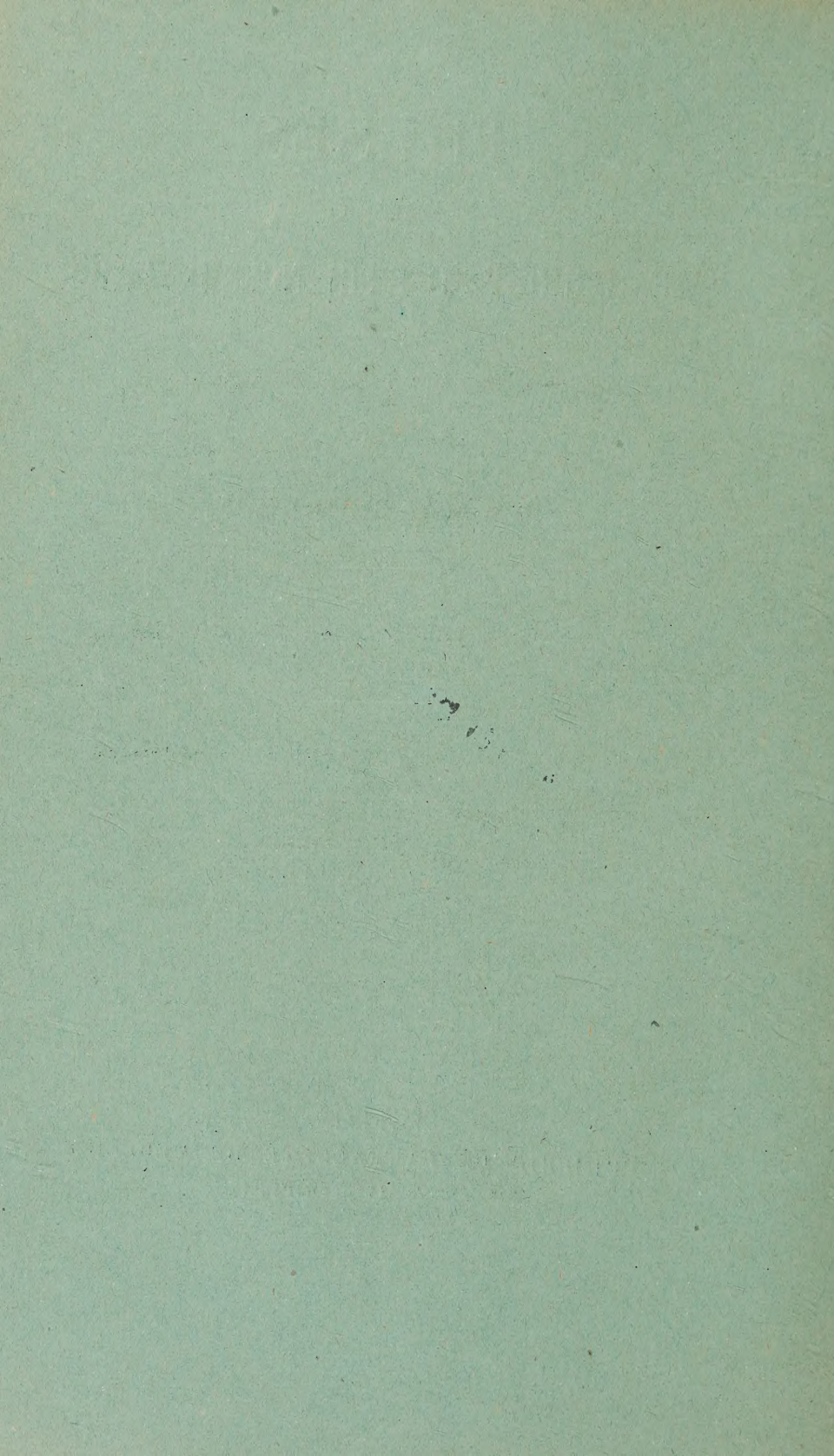
Soutenues le 4 - F44 1927, devant la Commission d'examen.

Président : M. E. BLAISE

Examineurs : { M. V. AUGER
M. A. GUILLET

PARIS
IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MEDECINE
JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS
15, RUE RACINE, 15

1927



SÉRIE A, N° 144
N° D'ORDRE : 166

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Jean-Marc DUMOULIN

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES VINYLALCOYL CARBINOLS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 FÉV 1927, devant la Commission d'examen.

Président : M. E. BLAISE

Examineurs : { M. V. AUGER
M. A. GUILLET

PARIS
IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS
15, RUE RACINE, 15

1927

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

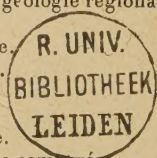
MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires . . . P. APPELL, M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires. { P. PUISEUX.
V. BOUSINESQ.
A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.

	ÉMILE PICARD	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	G. KOENIGS	Mécanique physique et expérimentale.
	E. GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
	P. JANET	Electrotechnique générale.
	F. WALLERANT	Minéralogie.
	H. ANDOYER	Astronomie.
	P. PAINLEVÉ	Mécanique analytique et mécanique céleste.
	E. HAUG	Géologie.
	Gabriel BERTRAND . . .	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE	Physique générale et radioactivité.
	M. CAUPELÉRY	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ	Chimie appliquée.
	G. URBAIN	Chimie minérale.
	Émile BOREL	Calcul des probabilités et Physique mathém.
	L. MARCHIS	Aviation.
	Jean PERRIN	Chimie physique.
	Rémy PERRIER	Zoologie (Enseignement P.C.N.).
	H. ABRAHAM	Physique.
<i>Professeurs</i>	M. MOLLIARD	Physiologie végétale.
	E. CARTAN	Géométrie supérieure.
	L. LAPICQUE	Physiologie générale.
	E. VESSIOT	Théorie des groupes et calcul des variations.
	A. COTTON	Physique générale.
	J. DRACH	Application de l'analyse à la géométrie.
	Charles FABRY	Physique.
	Charles PÉREZ	Zoologie.
	Léon BERTRAND	Géologie appliquée et géologie régionale.
	R. LESPIEAU	Théories chimiques.
	E. RABAUD	Biologie expérimentale.
	P. PORTIER	Physiologie comparée.
	E. BLAISE	Chimie organique.
	P.-A. DANGEARD	Botanique.
	P. MONTEL	Mécanique rationnelle.
	P. WINTREBERT	Anatomie et Histologie comparées.
	O. DUBOSCQ	Biologie maritime.
	G. JULIA	Mathématiques générales.
	A. JOB	Chimie générale.
	A. MAILHE	Étude des combustibles.
	N.	Géographie physique.
	N.	Physique théorique et physique céleste.
	E. HÉROUARD	Zoologie.
	E. PÉCHARD	Chimie (Enseignement P.C.N.).
	V. AUGER	Chimie analytique.
	M. GUICHARD	Chimie minérale.
	A. GUILLET	Physique.
	C. MAUGUIN	Minéralogie.
	L. BLARINGHEM	Botanique.
	A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.
	A. DEREIMS	Géologie.
	R. DONGIER	Physique du globe.



Secrétaire Daniel TOMBECK.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR BEHAL

de la Faculté de Pharmacie
Membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine
Commandeur de la Légion d'honneur

*Hommage de respectueuse
reconnaissance.*

A MONSIEUR RAYMOND DELABY

Docteur ès sciences physiques
Professeur Agrégé à la Faculté de Pharmacie

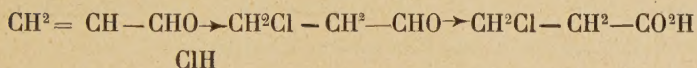
*Témoignage de profonde gra-
titude.*

Recherches sur les Vinylalcoylcarbinols

INTRODUCTION

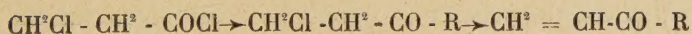
En 1908, MM. Blaise et Maire (1) avaient proposé la méthode suivante de préparation des cétones vinylées à partir de l'acroléine.

On sature tout d'abord la double liaison de l'acroléine par l'acide chlorhydrique : on obtient ainsi l'aldéhyde β chloropropionique que l'on oxyde en acide correspondant :



Cet acide est transformé en chlorure, par l'action du perchlorure de phosphore. La condensation du chlorure d'acide avec un dérivé organozincique mixte conduit à la cétone chloréthylée.

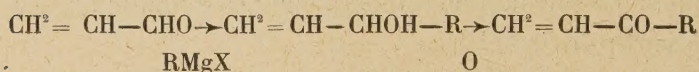
Enfin, celle-ci traitée par la diéthylaniline, pour enlever les éléments de l'acide chlorhydrique, donne naissance à la cétone vinylée cherchée :



Cette préparation exige un certain nombre d'opérations et, de plus, la transformation de la cétone chloréthylée en cétone vinylée est une réaction très brutale : aussi ne peut-on opérer que sur 20 grammes de cétone chloréthylée à la fois.

Les vinylalcoylcarbinols étant maintenant facilement accessibles par la méthode proposée par M. Delaby (2) à partir de l'acroléine, il était intéressant d'essayer d'obtenir directement les cétones vinyées à partir des vinylalcoylcarbinols.

Cette préparation aurait présenté l'avantage de n'exiger que deux transformations pour passer de l'acroléine aux cétones cherchées :



De nombreux essais *d'oxydation*, tentés avec différents catalyseurs, et principalement avec l'argent, ont donné des résultats pratiquement négatifs : que l'on opère soit avec l'air et à la pression ordinaire, soit avec l'oxygène et sous pression réduite.

Nous avons alors tenté la déshydrogénation des vinylalcolycarbinols sur cuivre ou sur nickel réduit, mais même en opérant sous pression réduite, nous n'avons pu éviter la réaction secondaire de fixation d'hydrogène sur la double liaison et nous avons obtenu finalement les cétones éthylées en lieu et place des cétones vinyées cherchées.

Les expériences ont porté sur les vinyléthyl-vinylpropyl et vinylbutycarbinol : donnant respectivement les

diéthyl éthylpropyl et éthylbutylcétone dans des proportions comprises entre 63 et 79 % d'alcool transformé et ce résultat fut atteint par un seul passage sur le catalyseur.

Ces divers essais seront exposés dans la première partie de ce travail.

Dans une seconde partie, nous étudions la déshydratation catalytique des vinylalcoylcarbinols.

Nous avons, en effet, remarqué au cours des essais d'oxydation et de déshydrogénation, que ces alcools se déshydrataient partiellement et nous avons recueilli en rectifiant le produit brut de la réaction, des fractions de tête chargées d'eau et contenant des carbures. Nous avons alors cherché à provoquer cette réaction d'une manière plus complète en opérant avec des catalyseurs de déshydratation et, en particulier, avec l'alumine précipitée.

Nous avons étudié ensuite les carbures formés qui, principalement avec le vinylpropyl et le vinylbutylcarbinol, sont plus nombreux que ceux prévus par l'examen du mécanisme normal de la déshydratation. Celle ci est, en effet, accompagnée d'une transposition des liaisons éthyléniques dans la chaîne carbonée.

Les différents isomères ont été caractérisés par l'identification des produits de l'oxydation permanganique et par l'étude de leurs composés bromés.

Ce travail a été exécuté dans le laboratoire de M. le Professeur A. Béhal: qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma très vive et très respectueuse reconnaissance pour l'amabilité avec laquelle il m'a accueilli

dans son laboratoire et pour l'intérêt qu'il ne cessa de me prodiguer.

Le sujet de ce travail me fut donné par M. R. Delaby, professeur agrégé à la Faculté de pharmacie. Après m'avoir initié à la pratique du laboratoire, il me donna constamment, pendant que je travaillais à ses côtés, son aide et ses avis précieux qui m'ont permis d'effectuer ces recherches. Il m'est agréable de lui exprimer ici mon affectueuse et profonde gratitude.

* * *

PREMIÈRE PARTIE

**ISOMÉRISATION
DES VINYLALCOYLCARBINOLS**

CHAPITRE PREMIER

Préparation des matières premières

Les vinylalcoylcarbinols.

Ces alcools ont été préparés en condensant les bromures d'éthyle, de propyle et de butylemagnésium avec l'acroléine, suivant la technique indiquée par M. Delaby (2).

L'acroléine employée était fraîchement distillée et on utilisait la fraction 52°-54°.

Dans la condensation de l'acroléine avec le bromure d'éthylemagnésium, M. Delaby a montré que l'utilisation de l'aldéhyde est d'autant meilleure que la quantité de composé organomagnésien introduite en réaction est plus élevée.

Nous avons donc été amené à doser la quantité d'organomagnésien réellement formé dans la solution éthérée, pour ne condenser que la quantité d'acroléine cor-

respondante ou mieux légèrement inférieure à la quantité théorique calculée pour l'organomagnésien présent dans la solution.

Nous avons utilisé la méthode proposée par MM. Job et Reich (3) basée sur l'action de l'iode sur le dérivé organomagnésien :



La technique de la méthode est la suivante : 1 ou 2 centimètres cubes de solution étherée d'organomagnésien, prélevés rapidement au moyen d'une pipette bien sèche, sont ajoutés à un excès connu d'iode en solution benzénique. Le mélange est acidulé par l'acide acétique et l'on dose l'excès d'iode au thiosulfate.

En opérant dans ces conditions nous avons obtenu le vinyléthyl et le vinylpropylcarbinol avec des rendements sensiblement voisins de ceux indiqués par M. Delaby.

50 % pour le vinyléthylcarbinol.

43 % pour le vinylpropylcarbinol.

Par contre, avec le vinylbutylcarbinol nous avons pu augmenter sensiblement le rendement qui a été de 60 % environ.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation du vinylbutylcarbinol ou hepten 1. ol. 3 :



Le bromure de butylemagnésium préparé de la façon habituelle avec 48 grammes de magnésium a fourni au titrage par la méthode de MM. Job et Reich les chiffres suivants :

Dosage :

Volume de la solution étherée... 360 centimètres cubes.

Prise d'essai..... 1 —

I (en solution benzénique anhydre) versé 25 centimètres cubes correspondant à 90 cmc. 1 solution hyposulfite 0,104 N.

Versé en retour 49,4 hyposulfite 0,104 N.

Trouvé Mg (à l'état $\text{C}^4\text{H}^9\text{MgBr}$) 28 gr. 5.

Soit une proportion de magnésium combiné de 59 %.

Avec ce magnésien titrant 28 gr. 5 en magnésium on a condensé 58 gr. 8 acroléine (Eh 52° 54°) soit 0 molécule 88 pour une de combinaison magnésienne mise en œuvre.

Après 3 rectifications dont la première sous 23 millimètres, il passe finalement 73 grammes de vinylbutylcarbinol entre 153 et 154° à la pression ordinaire.

Le rendement obtenu est donc de 61 % du chiffre théorique par rapport à l'acroléine.

CHAPITRE II

I. — Oxydation catalytique des vinylalcoylcarbinols.

Les essais d'oxydation des vinylalcoylcarbinols ont été tentés avec les catalyseurs suivants: argent, acide vanadique, charbon.

I. OXYDATION CATALYTIQUE SUR ARGENT

MM. Moureu et Mignonac (4) ont montré que l'amiante argentée constitue un excellent catalyseur d'oxydation réalisant la transformation des alcools en aldéhydes ou en cétones. Les intervalles entre les températures maxima et minima nécessaires pour entretenir une oxydation régulière sont assez larges, contrairement à ce qui se passe avec le cuivre. Il suffit donc d'éviter une trop grande élévation de température et par conséquent une décomposition en opérant en présence d'un excès d'alcool.

MM. Moureu et Mignonac ont obtenu ainsi l'acroléine avec un rendement de 70 à 75 % de l'alcool transformé.

Les vinylalcoylcarbinols mis en jeu ne se différencient de l'alcool allylique que par le degré du groupement fonctionnel alcool. Il était donc tout indiqué de songer à cette méthode pour obtenir les cétones vinylées.

Les essais ont porté soit sur le vinyléthyl, soit sur le vinylbutylcarbinol en opérant successivement :

1° En présence d'air sur une ou deux masses catalytiques;

2° Dans le vide et au moyen d'oxygène sur un ou deux catalyseurs également.

MM. Moureu et Mignonac avaient simplement signalé qu'on pourrait sans doute oxyder plus parfaitement dans le vide en présence de deux catalyseurs. Nous avons tenu à réaliser cette expérience sur le vinyléthylcarbinol. Nous ajouterons qu'une autre modification fut la substitution à l'amiante argentée, de toile d'argent commerciale, M. Mignonac nous ayant appris qu'un essai sommaire avec ce dernier catalyseur lui avait donné toute satisfaction.

Dans nos premières expériences, la toile était simplement roulée sur elle-même dans le sens de la longueur de l'appareil : on la dispose ensuite en une série de disques perpendiculaires à l'axe du tube de catalyse. Avec cette modification nous avons obtenu des rendements sensiblement voisins de ceux de MM. Moureu et Mignonac dans l'oxydation de l'alcool butylique secondaire en méthyléthylcétone. L'efficacité de la toile d'argent, qui supprime la préparation de l'amiante argentée, est ainsi nettement démontrée.

En faisant varier méthodiquement les températures des catalyseurs, les débits respectifs d'alcool, d'air ou d'oxygène, nous n'avons pu obtenir les cétones vinylées.

A basse température (270° à 300° environ) l'alcool

reste inaltéré. A plus haute température (340°-380°) il y a déshydratation et destruction.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'appareil est celui décrit par MM. Moureu et Mignonnac, fonctionnant avec deux masses catalytiques.

Le catalyseur employé est, comme nous l'avons dit, la toile d'argent commerciale, disposée en disques circulaires, percés au centre de manière à permettre leur introduction sur deux baguettes de verre maintenues par les bouchons en caoutchouc qui obstruent le tube. Ces baguettes sont creuses et fermées à une de leurs extrémités ; on introduit dans chacune d'elles un thermomètre qui indique la température des deux catalyseurs et permet de suivre leur variation pendant toute la durée de l'expérience.

Nous avons fait 7 essais (sur le vinyléthyl et le vinylbutylcarbinol) dont le résultat a été rapporté ci-dessus. A titre d'exemple, rapportons l'un d'entre eux effectué à la pression ordinaire, au moyen de l'air sur le vinylbutylcarbinol.

On envoie dans l'appareil un mélange de 24 centimètres cubes d'alcool avec 14 l. 5 d'air ; soit une quantité légèrement supérieure à celle prévue par la théorie qui est de 13 l. 4.

L'opération dure trente minutes.

La température du premier catalyseur s'élève progressivement de 272° à 310°, celle de 300 à 330°. On recueille 2 cmc. 5 d'eau que l'on sépare et 28 centi-

mètres cubes de liquide surnageant. Après deux tours de rectification, il passe 12 gr. 5 d'un liquide chargé d'eau entre 55-65° / 27 millimètres.

Ce liquide présente une odeur piquante, poivrée, différente de celle de l'alcool initial et renferme sans doute un peu de cétone non saturée.

On essaie la transformation de la cétone vinylée susceptible d'être contenue dans cette fraction en β diéthylaminobutylcétone, en condensant avec la diéthylamine ainsi que l'ont indiqué MM. Blaise et Maire (5).

12 gr. 5 du produit brut obtenu sont dissous, après séchage sur sulfate de sodium dans 100 centimètres cubes d'éther anhydre. On ajoute 7 gr. 5 de diéthylamine sans qu'il en résulte une élévation notable de température. Après élimination du solvant et de l'amine en excès, il se sépare par distillation sous 23 millimètres une grande quantité d'alcool non transformé passant vers 60° et 2 grammes d'un liquide Eb 100-105° / 17 millimètres qui est sans doute la cétone aminée correspondant à la vinylbutylcétone.

Toutefois, on n'a pas réussi à en préparer le picrate par addition de solution alcoolique d'acide picrique.

Il s'est donc vraisemblablement formé un peu de cétone vinylée ayant réagi sur la diéthylamine, mais la quantité est si faible que les recherches sur l'argent n'ont pas été poursuivies plus avant.

2. OXYDATION SUR ACIDE VANADIQUE

En opérant avec la quantité théorique d'air et à la pression ordinaire ou avec la quantité théorique d'oxygène sous pression réduite, les résultats sont identiques à ceux obtenus avec l'argent : inaltération à 150-180° ; destruction à partir de 270°.

3. OXYDATION SUR CHARBON

Dennsted et Hassler (D. R. P. 203848) ont avancé que le charbon de bois, le coke, les houilles lignites et tourbes convenaient fort bien pour l'oxydation des alcools en aldéhydes ou cétones.

Nous avons essayé successivement la braise de boulanger et le charbon très absorbant dont on se sert dans les masques de protection contre les gaz de combat.

Les résultats ont été les mêmes que ceux observés avec l'argent ou l'acide vanadique. Toutefois, la déshydratation des alcools est un peu plus sensible avec ces derniers catalyseurs, sans doute à cause de leur texture.

II. — Oxydation par voie chimique.

Les essais d'oxydation au moyen des réactifs chimiques nous ont donné des résultats également négatifs que l'on peut comparer à ceux obtenus par voie catalytique.

Les oxydants doux comme le bioxyde de plomb en

milieu sulfurique, l'anhydride chromique en solution aqueuse n'oxydent pas le groupement fonctionnel alcool secondaire des vinylalcoylcarbinols.

Les oxydants forts (mélange chromique, l'anhydride chromique en solution acétique) même à basse température, détruisent la substance par coupure de la double liaison.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Oxydation par l'anhydride chromique en solution aqueuse

On ajoute peu à peu à 14 gr. 3 de vinyléthylcarbinol Eb. 113-115° mélangés à 200 grammes d'eau, 11 grammes d'anhydride chromique dissous dans 100 grammes d'eau.

On agite fortement pendant 10 heures au tourniquet, sans que la coloration verte indiquant la réduction apparaisse ; le mélange est porté ensuite au bain marie dont la température est élevée progressivement jusqu'à 80°. Le mélange oxydant reste sans action.

2. Essai d'oxydation du vinyléthylcarbinol par le bichromate de sodium en solution sulfurique.

Au mélange suivant :

13 gr. $\text{SO}^4 \text{H}^2$ à 60°.

250 gr. d'eau.

8 gr. 6 vinyléthylcarbinol Eb. 113-115°.

on ajoute peu à peu en agitant continuellement 10 gr.

de bichromate de sodium dissous dans 30 grammes d'eau.

La liqueur verdit rapidement au début puis plus lentement. Elle est ensuite épuisée à l'éther. Après lavage avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, pour enlever les acides, séchage sur sulfate de sodium, le solvant est distillé.

Après rectification du résidu, on recueille seulement 4 centimètres cubes de vinyléthylcarbinol. Une grande partie de l'alcool a donc été détruite.

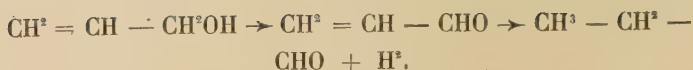
CHAPITRE III

Isomérisation catalytique des vinylalcoylecarbinols

L'oxydation catalytique nous ayant donné des résultats négatifs, une seule méthode restait possible, permettant le passage des alcools aux cétones correspondants : la déshydrogénation catalytique, et nous savons qu'entre les mains de MM. Sabatier et Senderens, le cuivre et le nickel réduits se sont montrés les déshydrogénants les plus actifs des alcools.

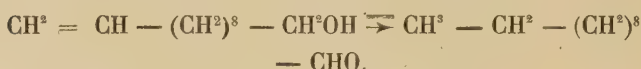
Sur le cuivre réduit en particulier, les alcools secondaires saturés se dédoublent en hydrogène et cétone dans des limites très étendues de température et de pression, étant donné le peu d'activité hydrogérante du cuivre, même à 200°. Sur les alcools acycliques *non saturés* peu d'expériences ont été faites; ce sont les suivantes :

1° Avec l'alcool allylique, MM. Sabatier et Senderens (6) ont constaté que sur cuivre entre 170 et 300° et à la pression ordinaire il y a un très faible dégagement d'hydrogène. Celui-ci en effet se fixe immédiatement sur la double liaison de l'acroléine formée de sorte que l'on obtient en majeure partie le propanol — plus de 50 % environ.



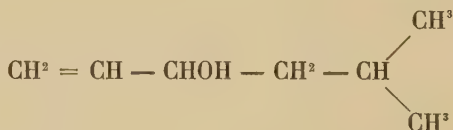
2° En 1908, Bouvault (7) a essayé d'empêcher la réaction secondaire de fixation d'hydrogène sur la liaison éthylnique en effectuant la déshydrogénation des alcools dans le vide. Il ne s'adressa qu'à deux corps peu volatils, le géraniol et l'alcool undécylénique.

La fixation d'hydrogène fut nulle dans le cas du géraniol que l'on transforme à 200° presque intégralement en citral. Par contre, il ne réussit qu'à isomériser l'alcool undécylénique en aldéhyde undécylique malgré l'éloignement de la double liaison.



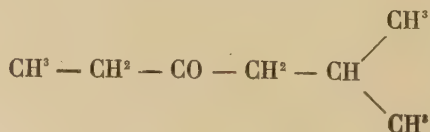
Le phénomène est donc irrégulier.

3° Citons enfin un essai d'hydrogénation d'un vinylalcoylcarbinol

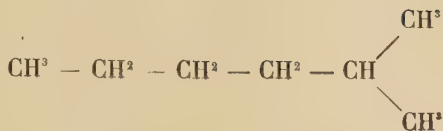


En opérant à 190° sur nickel réduit de l'oxyde au-dessous de 270°, M. Douris (8) sépara par traitement convenable :

la cétone saturée correspondante



le carbone saturé



Il y a déshydrogénation de la fonction alcool secondaire et hydrogénation de la liaison étylénique, ce qui donne la cétone saturée. La présence du carbure s'explique par déshydratation en carbure diéthylénique et hydrogénation de celui-ci.

En présence de ces faits nous avons tenté les expériences de déshydrogénation sur cuivre et sur nickel en opérant soit dans le vide, soit à la pression ordinaire

Voici les résultats auxquels nous sommes arrivés :

1. — SUR CUIVRE ET DANS LE VIDE

Il était intéressant de voir au préalable si la réaction secondaire pouvait être évitée, dans le cas de l'alcool allylique en opérant dans le vide.

Sous 14 millimètres, à 280 et 285°, 50 % d'alcool allylique sont transformés : on obtient un peu d'acroléine et la majeure partie est du propanal comme dans l'expérience de Sabatier et Senderens à la pression ordinaire.

Dans ces conditions, la réaction secondaire semblait également inévitable avec les vinylalcoylcarbinols.

Nous n'avons fait qu'une expérience sur le vinyléthylcarbinol à 250-275° et sous 15 millimètres ; à cette température l'alcool n'est pas transformé bien que

le catalyseur se soit montré actif dans deux expériences effectuées à la pression ordinaire, l'une immédiatement avant, l'autre immédiatement après l'opération faite sous pression réduite. Ce cuivre avait été obtenu par calcination du formiate en vase clos. Nous avons alors employé le nickel réduit dont l'activité est en général plus grande que celle du cuivre.

2. — SUR NICKEL DANS LE VIDE

Nous avons employé indifféremment :

Le nickel réduit à 280-300° de l'oxyde obtenu par calcination du nitrate, le nickel appelé par Brochet (9) *nickel carbonique*, obtenu par calcination de l'oxyde hydraté du commerce (qui est en réalité un hydrocarbonate), réduction de l'oxyde noir à 300 degrés et refroidissement dans un courant de gaz carbonique pour éviter la pyrophoricité.

Le vinyléthylcarbinol, sous 15 millimètres à 275-280°, sur nickel du nitrate s'isomérisé faiblement en diéthylcétone.



et on retrouve une grande partie de l'alcool inaltéré.

L'emploi du vide ne présente donc aucun avantage : au contraire la condensation des produits de la réaction est moins commode et le passage de l'alcool sur le catalyseur trop rapide.

Nous avons refait alors les mêmes expériences à la pression ordinaire pour fixer les rendements de la *trans-*

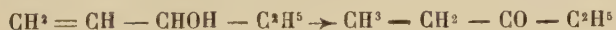
formation des vinylalcoylcarbinols en éthylalcoylcétones obtenues en lieu et place des cétones vinylées cherchées.

3. — DÉSHYDROGÉNATION SUR NIKEL OU SUR CUIVRE A LA PRESSION ORDINAIRE

Nous résumerons dans le tableau ci-dessous les essais successivement effectués avec le vinyléthyl le vinylpropyl et le vinylbutylcarbinol.

Les éthylalcoylcétones obtenus ont été caractérisés par leur semi-carbazone.

	Cataly- seur	Tempéra- ture de catalyse	Produit de transformation	Rendement		F. des semi- carbazones
				0/0 brut	en alcool transformé	
Vinyléthyl carbinol.						
Eb. 114° 116°	Cu	296°	C ² H ⁵ —CO—C ² H ⁵	51	63	136
Vinyléthyl carbinol.						
Eb. 114° 116°	Ni	210°	—	73	78,5	—
Vinylpropyl carbinol.						
Eb. 133° 133°	Cu	300°	C ² H ⁵ —CO—C ³ H ⁷	57	64	110° 3
Vinylbutyl carbinol. Eb.						
152° 5-154°.	Cu	320-321°	C ² H ⁵ —CO—C ⁴ H ⁴	52	68	102°



REMARQUES.

I. *Catalyseurs.* — Le nickel permet d'atteindre un rendement supérieur en cétone saturée, tout en opérant à une température de 100 degrés environ plus basse qu'avec le cuivre.

II. *Rendements*. — Les rendements en alcool transformé sont encore assez éloignés de la théorie à cause du phénomène de déshydratation qui accompagne toujours l'isomérisation.

III. *Pureté des produits*. — Malgré plusieurs rectifications, les cétones obtenues dans ces opérations, portant sur la catalyse de 30 à 50 centimètres cubes d'alcool, ne sont pas rigoureusement pures. Elles renferment encore des traces d'alcool non saturé que l'on peut mettre en évidence par le réactif au sulfate mercurique de Denigès. Des traces de vinylalcoylcarbinol déterminent un précipité de sulfate mercurieux (1).

En effet, l'écart des points d'ébullition entre l'alcool et la cétone obtenue est relativement faible et, de plus, il diminue de 15° à 6°5 quand on passe du vinyléthyl au vinylbutylcarbinol.

IV. *Comparaison avec les méthodes antérieures*. — La méthode d'obtention des cétones éthylées par isomérisation catalytique des vinylalcoylcarbinols constitue-t-elle une contribution intéressante aux différentes méthodes déjà proposées ?

Si l'on examine séparément les trois termes étudiés, il faut mettre à part la diéthylcétone — cétone symétrique — pour laquelle le procédé synthétique (14) à partir de l'acide propionique qui donne 98 % de rende-

1. Nous avons pensé utiliser l'action de ce réactif pour oxyder les vinylalcoylcarbinols. Mais les résultats ont été les mêmes qu'avec les autres oxydants forts : la molécule d'alcool a été détruite.

ment, ne saurait être comparé à la méthode d'isomérisation.

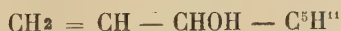
Pour les cétones dissymétriques, homologues supérieurs, la méthode aux acides conduit à un mélange de trois cétones séparables par distillation fractionnée. En augmentant la proportion de l'un des deux acides, on peut cependant réduire à deux le nombre des cétones formées. Tout dépend donc de la facilité d'obtention des matières premières, c'est-à-dire des acides mis en œuvre.

Par exemple, pour obtenir la butyléthylcétone (14) on utilise un mélange d'acide propionique et valérique normal. Ce dernier n'est pas un produit courant. On l'obtient à partir du bromure de butyle soit par carbonatation du magnésien, soit par hydratation du nitrile obtenu par action du cyanure de potassium.

Or, à partir du bromure de butylmagnésium, le vinylbutylcarbinol s'obtient avec un bon rendement et celui-ci s'isomérisé dans la proportion des deux tiers en éthylbutylcétone, sur cuivre réduit, à 300 degrés.

Cependant il est nécessaire d'opérer sur d'assez grandes quantités de cet alcool, la rectification finale étant rendue difficile. En effet, l'écart des points d'ébullition entre cet alcool et la cétone correspondante est seulement de 7 degrés.

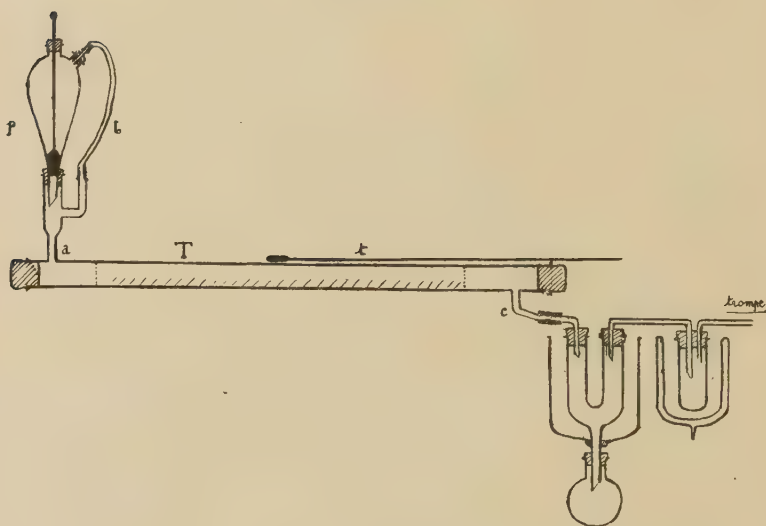
Toutefois, la généralisation de la méthode est limitée au terme :



Au delà, la préparation des vinylalcoylecarbinols donne de trop faibles rendements pour songer à leur isomérisation catalytique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Un tube à catalyse *T* en verre pyrex de 1 mètre de longueur et de 15 millimètres de diamètre est muni de deux tubulures latérales. Sur la première *a* verticale, élargie à son extrémité, est fixée une ampoule à pointe *P*, assurant un débit régulier. Pour réaliser une pression constante dans tout l'appareil on met en com-



munication par *b* la partie supérieure de l'ampoule avec cette première tubulure verticale. La seconde *c* parallèle à l'axe de l'appareil aboutit à l'une des extrémités d'un tube en U refroidi dans un mélange de glace et de sel. Les vapeurs d'alcool et de cétone se condensent dans ce récepteur, relié lui-même par sa partie inférieure à un ballon dans lequel s'écoulent les produits de la

réaction. L'expérience ayant montré l'insuffisance de cette réfrigération pour les opérations sous pression réduite, un second condenseur plongé dans un mélange de neige carbonique et d'acétone faisait suite au premier — on obtenait le vide dans l'appareil au moyen d'une trompe à eau.

Le chauffage est assuré par un four électrique constitué par deux manchons de verre pyrex, de large diamètre ; le manchon intérieur est entouré d'une première couche de papier d'amiante autour duquel on enroule 15 mètres de fil nichrome formant des spires entre lesquelles on dispose du fil d'amiante. La résistance totale du nichrome est de 31 ohms ; on obtient ainsi une intensité de 3 ampères 6 que l'on modifie au moyen d'un rhéostat intercalé dans le circuit. Enfin l'enroulement est lui-même recouvert de papier d'amiante, disposé en couches circulaires, garnissant entièrement le vide intérieur compris entre les deux manchons.

Un long thermomètre est placé à l'intérieur de la gaine, le réservoir en regard du milieu de la masse catalytique.

1. Déshydrogénation et isomérisation de l'alcool allylique dans le vide et sur cuivre.

On fait passer 35 centimètres cubes d'alcool allylique Eb. 96-98 degrés sur du cuivre réduit du formiate (que nous appellerons dorénavant *cuivre formique* par analogie avec le *nickel formique* de Brochet, obtenu de la même manière) chauffé à une température de 280-285 degrés.

La pression se maintient constamment à 14 millimètres.

Dans le second condenseur (neige carbonique) on recueille 12 centimètres cubes. La rectification donne 11 centimètres cubes distillant entre 49 et 54 degrés, possédant l'odeur caractéristique de l'acroléine et ses propriétés lacrymogènes.

Dans le ballon ajusté au tube en U (premier condenseur), on recueille 24 cmc. 5 soit, au total, 33 cmc. 5 condensés : la perte n'est donc que de 1 cmc. 5.

La rectification de cette partie donne :

54-94° : 3 cmc.

94-97° : 18 cmc. (alcool récupéré.)

50 % environ d'alcool ont donc été transformés.

Pour mettre en évidence l'aldéhyde propionique (Eb 49°5) et l'acroléine (Eb 52°5) il ne fallait pas songer à la séparation par distillation fractionnée sur les 11 centimètres cubes dont nous disposions. Nous avons eu recours au procédé de séparation suivant, expérimenté au préalable sur un mélange de deux corps ; l'aldéhyde propionique se combine normalement au bisulfite de sodium et la combinaison est décomposable par le carbonate de sodium. D'autre part, l'acroléine fixe à la fois le bisulfite sur la double liaison et sur le groupement fonctionnel aldéhyde ; mais la solution de la combinaison obtenue, soumise à l'action du carbonate de sodium, ne libère sensiblement pas d'acroléine. La fraction 49-54 degrés, contenant certainement de l'acroléine (le produit est lacrymogène et irritant), et issue de la distillation du produit brut de la catalyse, fut donc traitée par

le bisulfite jusqu'à disparition de l'odeur d'aldéhyde, La solution décomposée par le carbonate de sodium à l'ébullition est distillée : il passe une quantité notable d'aldéhyde propionique. La fraction 49-64 degrés renferme donc en majeure partie du propanal et un peu d'acroléine.

**2. Isomérisation du vinyléthylcarbinol sur nickel
et dans le vide.**

35 centimètres cubes de vinyléthylcarbinol Eb. 114-115 degrés sont envoyés sur du *nickel réduit* à 300 degrés de l'oxyde obtenu par calcination du nitrate.

La température du catalyseur est de 275-280 degrés. La pression se maintient d'abord à 16 millimètres, puis descend à 35 millimètres. Le premier condenseur est refroidi par un mélange de glace et de sel, le second par du chlorure de calcium et de la glace.

On recueille 33 centimètres cubes qui, après séchage sur sulfate de sodium, se fractionnent en :

5 cmc. 6 : 105-113° contenant un peu de diéthylcétone (essai positif à la semicarbazone).

27 cmc. : 113-115° alcool récupéré.

L'alcool n'a sensiblement pas réagi. Il passe trop rapidement sur le catalyseur par suite de l'entraînement produit par le vide. Ce dernier devient donc inutile et, si on cherche seulement l'isomérisation, il est préférable d'opérer à la pression ordinaire.

**3. Isomérisation du vinyléthylcarbinol sur cuivre
et à la pression ordinaire.**

Sur 40 grammes de *cuivre formique* chauffé à 300 degrés, on fait écouler 43 centimètres cubes de vinyléthylcarbinol Eb. 113-115 degrés.

On recueille 40 centimètres cubes de produit brut. Une première rectification à l'aide d'une colonne Crismer donne le fractionnement suivant :

I. 40°-45°.....	2 cmc.	5 carbures
II. 90°-103°.....	7 cmc.	—
III. 103°-106°.....	10 cmc.	5 —
VI. 106°-109°.....	11 cmc.	—
V. 109°-113°.....	5 cmc.	—
Résidu.....	3 cmc.	—

Les fractions II, III, IV, précipitent abondamment la semicarbazine.

Après trois tours de rectification, on obtient facilement :

22 centimètres cubes passant entre 99 degrés et 103 degrés (diéthylcétone). Soit donc un rendement de 51 %.

Si l'on tient compte des 8 centimètres cubes formés par la fraction 109-113 degrés et du résidu qui sont de l'alcool récupéré, le rendement est de 63 %.

Caractérisation de la pentanone 3. — La diéthylcétone, formée, est identifiée par la semicarbazone.

On dissout dans 6 centimètres cubes d'eau, 2 gr. 23 de chlorhydrate de semicarbazide et 2 gr. 72 d'acétate de sodium cristallisé.

On ajoute goutte à goutte 1 gr. 72 de cétone (fraction 99-103°). Le précipité abondant est essoré et recristallisé dans l'alcool à 40 %.

On obtient 0 gr. 70 de semicarbazone $C^6 H^{13} O N^3$ en aiguilles fines qui fondent instantanément sur un bain du mercure à 136 degrés.

Le point de fusion indiqué par divers auteurs est de 139 degrés.

Rappelons que Bouveault et Locquin (10) ont attiré l'attention sur la variation des points de fusion des semicarbazones suivant le mode de chauffage : comme ces auteurs, nous avons généralement noté le *point de fusion instantanée*, c'est-à-dire celui auquel la substance fond en moins d'une seconde, lorsqu'on la projette sur la surface chaude. Cependant, nous n'avons guère constaté de différence entre le point de fusion instantanée sur bain de mercure et celui pris en tube capillaire pour lequel nous avons trouvé 136° 5.

4. Isomérisation du vinyléthylcarbinol sur Nickel et à la pression ordinaire.

30 centimètres cubes de vinyléthylcarbinol Eb 114-115 degrés sont catalysés sur 42 grammes de *Ni réduit* à 300 degrés, de l'oxyde obtenu par calcination de l'oxyde hydraté et refroidi dans un courant de gaz carbonique.

La réfrigération se fait avec un mélange de glace et de sel.

La température du catalyseur est de 210 degrés.

On recueille 27 centimètres cubes de produit brut.

La rectification donne :

tête	< 99°	2 cmc.
	99°-103°	17 cmc.
	103°-106°	5 cmc.
	Résidu	2 cmc.

Les deux fractions 99-103 degrés, 103-106 degrés précipitent abondamment avec le chlorhydrate de semicarbazide.

On a finalement 22 centimètres cubes de cétone ; soit un rendement de 73 %.

5. Isomérisation du vinylpropylcarbinol sur cuivre et à la pression ordinaire.

On fait passer 28 centimètres cubes de vinylpropylcarbinol Eb 133-134 degrés sur du *cuivre formique* chauffé à 300 degrés. On recueille 26 centimètres cubes de liquide.

Après trois tours de rectification, à l'aide d'une petite colonne Crismer, on a le fractionnement suivant :

tête	< 120°	3 cmc. de carbures
	120°-123°	1 cmc. —
	123°-128°	16 cmc. éthylpropylcétone
	126°-130°	2 cmc. —
	130°-133°	1 cmc. —

Soit un rendement de 57 % en éthylpropylcétone et, en tenant compte des 3 centimètres cubes d'alcool récupéré, un rendement de 64 %.

Caractérisation de l'éthylpropylcétone. — 2 gr. 22 de chlorhydrate de semicarbazide et 2 gr. 72 d'acétate de sodium cristallisé sont dissous dans 6 centimètres cubes

d'eau. On ajoute à la solution 2 centimètres cubes d'alcool, puis, goutte à goutte, 2 grammes de la fraction 123-126 degrés. Le précipité est lavé à l'eau et dissous dans 10 centimètres cubes d'alcool à 95 degrés. La solution alcoolique est diluée dans 15 centimètres cubes d'eau, filtrée rapidement, et on laisse cristalliser. Nous avons obtenu 1 gr. 20 de cristaux fusibles à 110° 5.

Le point de fusion est le même, pris, soit en tube capillaire, soit sur bain de mercure.

M. Blaise (11) a trouvé 110 degrés et M. H. Masson (12) a indiqué 118 degrés.

Analyse :

Substance : 0 gr. 0 990 V = 23 cmc. 4 à 18°5 H = 762,8 à 27°
 Trouvé : N % 27,09 Calculé pour C⁷ H¹⁵ O N³ : 26,8 %

6. Isomérisation du vinylbutylcarbinol sur cuivre à la pression ordinaire.

Le catalyseur est, comme dans la précédente expérience, du *cuivre formique*, que l'on chauffe à 320-325 degrés.

On met en œuvre 29 centimètres cubes de vinylbutylcarbinol Eb 152° 5-154 degrés.

Les produits de la réaction sont condensés dans un mélange de glace et de sel.

Le produit brut recuilli mesure 27 centimètres cubes.

Une première rectification, après séchage sur sulfate de sodium, donne les résultats suivants :

80°-146°.....	2 cmc. 5
146°-149°.....	18 cmc.
149°-153°.....	5 cmc.

La fraction 146-149 degrés précipite par le sulfate mercurique. Elle contient donc un peu d'alcool.

Après trois tours de rectification de 1 en 1 degré le fractionnement est le suivant :

80°-140°.....	1 cme.
140°-146°.....	6 cme.6
146°-147°.....	3 cme 2
147°-148°.....	9 cme.
148°-149°.....	3 cme.
149°-180°.....	4 cme.
Résidu.....	2 cme.

Les trois fractions 146°-147°, 147°-148°, 148°-149°, précipitent abondamment à la semi-carbazide.

Le rendement par l'alcool employé est de 52 %.

Le rendement par rapport à l'alcool transformé est de 60 %.

Caractérisation de l'heptanone 3. — 2 gr. 22 de chlorhydrate de semi-carbazide et 2 gr. 72 de sodium cristallisé sont dissous comme précédemment dans 6 centimètres cubes d'eau auxquels on ajoute un peu d'alcool, puis 2 gr. 28 de la fraction 147-148°. La solution est diluée dans l'eau et refroidie dans l'eau glacée. Finalement, après recristallisation dans l'alcool, on recueille 1 gr. 5 de cristaux fusibles à 102° (Bain de mercure).

En 1913, R. H. Pickard et J. Kenyon (13°) ont indiqué 99°-100 pour le produit dont le point de fusion fut déterminé en tube capillaire, avec chauffage lent. Mais cette semi-carbazone n'a pas été analysée.

Analyse :

Substance : 0 gr. 0968 V = 20 cme , 6 à 18° H = 767, 5 à 22°
 Trouvé : N % 24, 62 Calculé pour C⁸ H¹⁷ ON³ : N % 24, 56.

DEUXIÈME PARTIE

DÉSHYDRATATION DES VINYLALCOYL CARBINOLS

CHAPITRE PREMIER

Préparation des carbures diéthyléniques

La déshydratation des alcools a suscité de nombreux et importants travaux. Les méthodes proposées sont multiples mais, par contre, les essais tentés sur des alcools à fonction éthylénique sont rares. Les carbures diéthyléniques auxquels conduirait la déshydratation des alcools non saturés ont été, pour la plupart, préparés indirectement. Cela tient sans doute à ce que les alcools éthyléniques sont d'obtention difficile. Il n'en est plus ainsi pour les vinylalcoylcarbinols et ces alcools, au cours des essais d'oxydation et d'isomérisation que nous avons tentés, ayant montré une tendance à perdre de l'eau, il nous a paru intéressant de provoquer cette réaction en présence de catalyseurs appropriés et d'étudier systématiquement leur transformation en carbures diéthyléniques.

Cette transformation pouvant conduire théoriquement à deux carbures isomères, il importait, en outre, de savoir lequel on obtenait ou, si, au contraire, on aboutissait à un mélange des deux isomères.

Notre travail a tout d'abord porté sur la recherche du catalyseur possédant la plus grande activité déshydratante vis-à-vis des vinylalcoylcarbinols.

Nous classerons les essais tentés en deux groupes.

I. — DESHYDRATATION EN SYSTÈME LIQUIDE.

Je me suis tout d'abord adressé au *bisulfate de potassium*.

J'ai suivi, pour cette méthode, la technique indiquée par Reif (15) dans son mémoire sur la déshydratation des alcoylpropénylcarbinols en essayant toutefois de modifier certaines conditions expérimentales car les rendements accusés par lui sont assez faibles : 15 % environ.

En augmentant les quantités d'alcool mis en expérience (Reif n'opérait en effet que sur 5 gr. d'alcool à la fois), je n'ai pas réussi à dépasser un rendement de 30 % en carbures, ce qui était notablement insuffisant pour en poursuivre l'étude : rappelons que les alcools mis en jeu ne s'obtiennent eux-mêmes qu'avec un rendement moyen voisin de 50 % à partir des bromures d'alcoyls mis en œuvre.

En adjoignant à l'appareil décrit par Reif un agitateur mécanique, afin de brasser continuellement la masse, les rendements ont été sensiblement les mêmes.

J'ai essayé alors une méthode proposée par Wuytz

(16) à partir de l'acide *paratoluène sulfonique* qui donne avec les alcools saturés d'excellents rendements.

Elle consiste essentiellement à chauffer l'alcool que l'on veut déshydrater avec de l'acide paratoluène sulfonique à une température qui varie entre 140 degrés et 180 degrés, suivant le point d'ébullition de l'alcool employé. Le poids d'acide mis en jeu peut aller de 1/20 du poids de l'alcool, jusqu'à un mélange équimoléculaire des deux corps.

Plusieurs expériences ont été tentées soit avec l'acide paratoluène sulfonique, soit avec son homologue inférieur, l'acide *benzène sulfonique*.

Les résultats ont toujours été très médiocres. L'acide détruit la plus grande partie de l'alcool qu'on retrouve à la fin de l'expérience, soit sous forme de produit de polymérisation, distillant à une température supérieure au point d'ébullition de l'alcool, soit à un degré de polymérisation plus avancé encore : formant une masse visqueuse indistillable, mélangée à l'acide solidifié.

Les rendements n'ont jamais dépassé 12 %.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Déshydratation du vinylbutylcarbinol au moyen du bisulfate de potassium.

L'appareil est constitué par un ballon à col court surmonté d'un tube d'écoulement recourbé. Le tube est relié à une tulipe qui est fixée elle-même à un tube de large diamètre, plongeant dans un mélange de glace

et de sel, destiné à recevoir les produits de la réaction.

Le ballon possède 3 tubulures et dans les essais tentés en brassant mécaniquement la masse un agitateur rotatif était introduit par la tubulure centrale.

Premier essai. — On introduit dans le ballon 20 grammes de bisulfate de potassium finement pulvérisé avec 20 grammes de vinylbutylcarbinol (Eb. 153°-154°).

Le ballon est chauffé lentement au bain d'huile aux environs de 180 degrés. On termine en élevant progressivement la température jusqu'à 200 degrés.

L'opération a duré environ une heure. Le liquide recueilli mesure 15 centimètres cubes. Le résidu dans le ballon est de 4 centimètres cubes. On ne recueille que 2 centimètres cubes environ passant avant 105 degrés. La température d'ébullition des carbures diéthyléniques en C' étant comprise entre 93 degrés et 105 degrés.

Deuxième essai. — Dans cette expérience, on triple la quantité de déshydratant et la durée de l'opération est doublée. La température est également augmentée : 200 degrés pendant 1 h. 1/2. On termine en élevant progressivement la température jusqu'à 280 degrés.

On recueille 2 centimètres cubes d'eau que l'on sépare et 18 centimètres cubes d'un liquide surnageant.

Il reste dans le ballon une masse brunâtre visqueuse. Le produit de l'opération, plusieurs fois séché sur carbonate de potassium, est distillé dans un petit ballon surmonté d'une colonne Crismer de 10 centimètres de hauteur.

On obtient :

8 cme.	Eb.	93°	à	105°	
2 cme.		103°		130°	
2 cme.		130°		150°	Alcool récupéré

La fraction 95°-105° rectifiée de nouveau, après séchage donne 6 centimètres cubes passant entre 98 degrés-105 degrés, soit un rendement de 25 % en carbures diéthyléniques.

Troisième essai. — Les conditions expérimentales sont semblables à celles du second essai mais la température est légèrement plus élevée 220-230 degrés et l'on termine comme précédemment à 280 degrés.

On recueille 2 centimètres cubes d'eau qu'on sépare et 18 centimètres cubes de liquide.

Après rectification, on obtient finalement :

93°-105°.....	9 cme.
103°-130°.....	2 cme.

et un résidu de 4 centimètres cubes passant à une température supérieure à 160 degrés.

La fraction 95-105°, rectifiée de nouveau après avoir été séchée, donne 7 centimètres cubes eb. 98-105°, soit un rendement de 31 % environ.

Il semble impossible d'obtenir un rendement meilleur en employant cette méthode puisque on ne peut empêcher la polymérisation de l'alcool. Si on abaisse en effet la température, ou que l'on diminue la durée de l'expérience, la déshydratation est pratiquement nulle.

D'autre part, la température à laquelle on a tenté le troisième essai ne peut pas être dépassée. puisque déjà

à cette température on ne récupère plus d'alcool. Enfin des expériences effectuées en brassant mécaniquement la masse à l'aide d'un agitateur rotatif n'ont guère donné de meilleurs résultats.

2. Déshydratation au moyen de l'Acide paratoluène sulfonique.

Les expériences ont porté sur le vinyléthylcarbinol. L'appareil est constitué par un ballon à 3 tubulures. L'une des tubulures porte une colonne Crismer de 10 centimètres environ ; le tube latéral de la colonne est garni d'une jaquette de réfrigérant et il est relié au moyen d'une tulipe à un large tube. Celui-ci, destiné à recevoir les produits de la réaction, est plongé dans un mélange réfrigérant à -10 degrés.

La seconde tubulure latérale est munie d'une ampoule à brome par laquelle on admet peu à peu l'alcool pour éviter la destruction trop rapide.

Pendant toute la durée de l'expérience, la masse est brassée à l'aide d'un agitateur rotatif disposé dans le col central du ballon.

On chauffe d'abord vers 110 degrés, puis progressivement jusqu'à 150 degrés. Rappelons que le vinyléthylcarbinol bout à 113 degrés.

On avait versé 22 grammes d'alcool sur 25 grammes d'acide paratoluène sulfonique.

On recueille 4 grammes d'eau séparée et 5 grammes de liquide. On rectifie au moyen d'une très petite colonne Crismer. On obtient 2 grammes de carbures Eb. 38-

45 degrés et 2 gr. 5 de produits de polymérisation, soit un rendement de 11 %.

Une deuxième expérience tentée avec une quantité d'acide notablement inférieure : 4 grammes pour 10 gr. d'alcool, ainsi que plusieurs autres essais effectués avec l'acide benzène sulfonique, n'ont pas donné de meilleurs résultats.

De ces essais, il ressort que les vinylalcoylcarbinols font preuve vis-à-vis des agents déshydratants ci-dessus mentionnés d'une très grande sensibilité, sensibilité qui se traduit par une destruction importante de l'alcool mis en expérience.

J'ai songé alors à utiliser des méthodes où le contact de l'alcool avec l'agent déshydratant soit moins prolongé et j'ai cherché à opérer par voie sèche en faisant passer l'alcool aussi rapidement que possible sur un catalyseur chauffé à une température convenable.

II. — DÉSHYDRATATION PAR VOIE SÈCHE.

La déshydratation des alcools saturés par voie sèche a été principalement étudiée par Senderens (17). Des résultats comparés de cette étude il apparaît que les meilleurs catalyseurs déshydratants sont l'alumine précipitée, le sulfate d'aluminium, la silice précipitée.

L'alumine précipitée tiendrait le premier rang ; toutefois la préparation de ce dernier corps exigeant de nombreuses précautions, Senderens conseille, dans la pratique, l'emploi du sulfate d'aluminium. C'est donc ce catalyseur que j'ai tout d'abord essayé.

Mais, même en opérant à des températures assez basses, je n'ai pas pu éviter la réduction du sulfate accompagnée d'un dégagement d'acide sulfurique. Le catalyseur devient rapidement inutilisable et on recueille seulement la moitié du liquide introduit.

Les autres essais ont alors été effectués à l'aide de l'alumine précipitée. Ce corps m'ayant donné des rendements acceptables je me suis arrêté à ce mode de préparation des carbures diéthyléniques cherchés.

C'est donc ces expériences que je décrirai le plus longuement, la presque totalité des carbures dont je me suis servi au cours de ce travail ayant été obtenue par cette méthode.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Déshydratation du vinylbutylcarbinol au moyen du sulfate d'aluminium

Dans un tube mince de 15 centimètres de diamètre intérieur et de 60 centimètres de longueur, on introduit du sulfate d'aluminium anhydre et pulvérisé que l'on dispose sur la moitié de sa longueur et à sa partie postérieure.

Le tube étant chauffé à l'aide d'une grille à gaz, on mesurait la température au moyen d'un thermomètre placé dans la rigole servant de support à l'appareil, et de façon que son réservoir soit placé en regard de la partie antérieure du catalyseur.

La température était de 250°-280°, et l'expérience a duré une heure.

On introduit 15 centimètres cubes de vinylbutylcarbinol Eb 153-154° et on recueille 10 centimètres cubes de liquide qui, rectifié, donnent :

5 cme. Eb 97°-103°.

5 cme. Eb > 160°.

Soit un rendement de 31 %.

La fraction passant au dessus de 160 degrés renferme du soufre, ainsi que le révèle l'essai au sodium et au nitroprussiate.

Essais de déshydratation des vinylalcoylcarbinols sur alumine précipitée.

PRÉPARATION DU CATALYSEUR.

J'ai choisi une des préparations indiquées par Sendrens dans son important mémoire sur la déshydratation des alcools.

On précipite l'alumine du sulfate d'aluminium par l'ammoniaque. Après lavage par décantation, puis sur le filtre, on dessèche le précipité à l'étuve à 140 degrés et on achève la déshydratation par chauffage modéré dans une capsule de porcelaine.

J'ai constaté que le catalyseur ainsi préparé n'a jamais montré son activité maxima dès la première opération. Ce n'est qu'après avoir servi au moins une fois, c'est-à-dire après passage d'environ 20 à 30 grammes d'alcool, que j'ai obtenu les meilleurs rendements.

Il conserve son activité pendant un certain temps,

4 ou 5 opérations environ, après quoi il se montre partiellement inactif.

Dispositif expérimental. Le dispositif adopté dans toutes les expériences qui vont suivre est analogue à celui employé par Senderens.

Le tube de catalyse est constitué par un tube de verre de 60 centimètres de long et de 15 millimètres de diamètre intérieur chauffé sur une grille à gaz, la température est indiquée par un thermomètre couché à côté du tube dans la rigole garnie d'amiante qui lui sert de support.

Le catalyseur est placé sur les deux tiers de la longueur du tube, c'est-à-dire dans la partie opposée à celle de l'arrivée de l'alcool. La première partie sert ainsi de chambre de chauffe pour permettre à l'alcool de se vaporiser entièrement avant son arrivée sur le catalyseur.

L'alcool est introduit au moyen d'un tube capillaire coudé relié à un tube vertical gradué permettant de mesurer le débit.

Le tube était lui-même surmonté par un ballon plein d'alcool muni d'un tube vertical étroit, de manière à remplacer l'alcool introduit au fur et à mesure de son écoulement.

On assurait ainsi un débit sensiblement constant.

La condensation est effectuée dans un flacon plongé dans un mélange de glace et de sel. Enfin, au flacon condenseur fait suite un tube recourbé débouchant dans une éprouvette placée sur la cuve à eau.

Le dégagement gazeux fut d'ailleurs toujours pratiquement nul.

La variation systématique du débit et de la température de la réaction nous a conduit aux remarques suivantes faites surtout dans la déshydratation du vinyléthylcarbinol.

1° Une partie importante de l'alcool entrant en réaction se polymérise et on la retrouve dans le produit recueilli sous forme de liquide distillant à une température notablement supérieure à celle de l'alcool introduit.

La quantité de cette fraction va en augmentant avec l'accroissement de la température de réaction 250-300°.

2° Une autre partie de l'alcool mis en jeu se retrouve inaltérée à la fin de la réaction et, inversement, elle est d'autant plus forte que la température de la catalyse est plus basse (170°-200°).

Elle augmente naturellement considérablement avec l'accroissement de la vitesse d'écoulement de l'alcool.

J'ai donc augmenté progressivement la température jusqu'à ce que j'obtienne un rendement brut en carbure le plus élevé possible et j'ai pris comme température optimum celle où je n'obtenais pratiquement plus d'alcool récupéré.

Dans les conditions ci-dessous :

Température..... 250-300°

Débit..... 15 à 20 gr. à l'heure

j'ai obtenu les rendements suivants en carbures :

55 % avec le vinyléthylcarbinol

62 % avec le vinylpropylcarbinol

67 % avec le vinylbutylcarbinol

Je ne rapporterai que les expériences illustrant le mieux les remarques précédentes.

1. Déshydratation du vinyléthylcarbinol

C'est avec cet alcool que nous avons effectué les essais à basse température. Nous les citerons tout d'abord pour montrer l'influence de ce facteur sur les rendements en carbures.

Premier essai. — On introduit 30 centimètres cubes de vinyléthylcarbinol Eb : 113-114°. La température du catalyseur est de 170 degrés, la durée de passage deux heures.

On recueille :

7 cmc. 1	Eb	38°- 43°
2 cmc. 5		45°-112°
15 cmc.		112°-116°
3 cmc.		Résidu

Soit donc un rendement de 28 % et on récupère 50 % d'alcool.

Deuxième essai. — Les conditions sont les mêmes mais la température est élevée de 30 degrés.

On recueille cette fois :

17 cmc.	Eb	38°- 43°
7 cmc.		112°-116°

soit un rendement de 42 %.

Troisième essai. — Conditions identiques sauf température plus élevée 250°-270°.

On recueille :

4 cmc.	Eau séparée
15 cmc.	38°- 43°
3 cmc.	43°-112°
2 cmc.	112°-116°
5 cmc.	résidu

Soit un rendement de 55 % notablement supérieur au précédent, mais on ne récupère plus d'alcool.

2. Déshydratation du vinylpropylcarbinol

On introduit sur le catalyseur chauffé à 250 degrés, 35 centimètres cubes de vinylpropylcarbinol Eb : 133°-134°.

La durée de l'opération est de deux heures.

On recueille 2 centimètres cubes d'eau et 28 centimètres cubes de liquide que l'on sépare.

Après séchage, et rectification, on a :

70°- 70°.....	21 cmc.
130°-133°.....	5 cmc. alcool récupéré
Résidu.....	2 cmc.

Soit un rendement de 62 % et, en tenant compte de l'alcool récupéré, un rendement de 75 %.

3. Déshydratation du vinylbutylcarbinol

C'est avec cet alcool que nous avons principalement étudié la variation du débit.

Premier essai. — Débit lent 30 grammes soit 35 centimètres cubes en deux heures.

La température est de 240°-250°.

On recueille 3 centimètres cubes d'eau séparée et 25 centimètres cubes de liquide.

La rectification donne :

17 cmc.	Eb 98°-103°
4 cmc.	résidu

On ne récupère pas d'alcool.

Le rendement est de 50 %.

Deuxième essai. — Le débit est plus rapide, 50 centimètres cubes d'alcool en deux heures.

La température est la même, 250 degrés.

On recueille :

98°-103°.....	32 cmc.
103°-154°.....	3 cmc. alcool récupéré
Résidu.....	3 cmc.

Soit un rendement de 65 % et en tenant compte de l'alcool récupéré 70 %.

Troisième essai. — Température légèrement plus élevée 250-280 degrés. On fait passer 45 grammes alcool en deux heures et demi soit un débit intermédiaire entre celui des deux premiers essais.

On recueille :

98°-103°.....	25 gr. Carbone (quantité théorique 37 gr.)
103°-150°.....	2 gr.
150°-153°.....	1 gr.
Résidu.....	3 gr.
Rendement brut...	67 %

On ne récupère pratiquement pas d'alcool.

Quatrième essai. — On opère dans les mêmes conditions que dans le troisième essai mais le catalyseur a déjà servi à une demi-douzaine d'opérations.

Le rendement s'abaisse à 30 %.

CHAPITRE II

Oxydation des carbures diéthyléniques.

La déshydratation d'un vinylalcoylcarbinol, de formule



peut se faire théoriquement suivant deux mécanismes différents. Si l'élimination de l'oxydrile alcoolique se fait avec l'hydrogène du carbone voisin le plus substitué, il se forme le dérivé en position 1.2 ou carbure allénique $\text{CH}^2 = \text{C} = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{R}$.

Si, au contraire, l'hydrogène est pris sur le carbone le moins substitué, on a le dérivé en position 1.3 ou carbure érythrénique $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{R}$.

Mais le phénomène peut se compliquer avec la possibilité d'une migration des doubles liaisons dans la chaîne carbonée et le nombre des isomères se trouve alors augmenté. C'est précisément ce que nous avons observé avec le vinylpropylcarbinol et le vinylbutylcarbinol où, à côté des isomères 1.2 et 1.3 prévus par la théorie, nous avons constaté, en quantité très importante, la présence de l'isomère en position 2.4.

En résumé, les résultats sont les suivants :

Avec les 3 alcools étudiés on a toujours le carbure érythrénique en position 1.3. Mais, tandis qu'avec le vinyléthylcarbinol c'est le seul carbure érythrénique présent et pratiquement le seul constituant du produit brut de la désydratation, avec les deux isomères supérieurs il se trouve mélangé en proportions au moins égales avec son isomère en position 2.4, par suite d'une migration des liaisons éthyléniques dans la chaîne carbonée.

L'exception que présente le vinyléthylcarbinol tient au fait qu'avec la chaîne du diéthylénique en C⁵ toute migration, pour obtenir un autre carbure érythrénique, est impossible à partir du dérivé 1. 3.

Enfin, dans les produits d'oxydation du carbure provenant de la déshydratation du vinyléthyl et du vinylbutyl, nous avons trouvé des traces d'acide propionique d'une part, et d'acide valérianique d'autre part, ce qui indique la présence de quantités très restreintes du carbure allénique (1).



1. M. M. Bouis (26) vient d'isoler les carbures alléniques, en traitant les tribromhydrines des vinylalcoylconbinols, par la potasse, et en passant des dibromures obtenus, par l'action du zinc et de l'alcool, aux carbures alléniques.

Il donne comme température d'ébullition :

44-45° pour l'éthylallène
105-106° pour le butylallène

I. — PENTADIÈNES C⁵ H⁸

Les deux carbures prévus par la théorie sont :

L'éthylallène ou CH² = C = CH — CH² — CH³.

Pentadiène 1. 2.

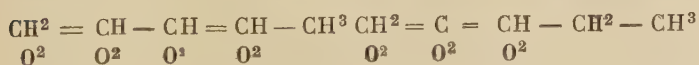
Et le méthylérythrène ou pipérylène ou CH² = CH — CH = CH — CH³.

Pentadiène 1. 3.

Les expériences de Reif (15) ont montré que dans la déshydratation des propénylalcoylcarbinols CH³ — CH = CH — CHOH — R, c'est toujours le carbure érythrénique qui se forme. Il en est de même avec le vinyléthylcarbinol, le pentadiène 1. 3. Cependant les limites de température 38 à 43 degrés entre lesquelles j'ai isolé le carbure m'ont fait supposer que ce corps devait être accompagné de légères traces de carbures isomères.

Pour le mettre en évidence et avant de tenter la séparation par rectification sur les quantités dont je disposais, j'ai eu recours à l'oxydation permanganique du produit et à la caractérisation des acides volatils formés.

Si les isomères 1. 2. et 1. 3. sont présents, on devrait obtenir d'une part un mélange d'acide formique et acétique par oxydation du pentadiène 1. 3. et un mélange d'acide formique et d'acide propionique avec le pentadiène 1. 2. comme le montrent les schémas ci-dessous :



C'est ce que l'expérience a confirmé. Toutefois, l'acide formique n'a pas pu être mis en évidence ayant été détruit par le permanganate. En outre, l'acide propionique se trouve en proportion notablement inférieure à la quantité d'acide acétique.

Pour caractériser et séparer les acides volatils formés, j'ai employé la méthode indiquée par M. Delaby (18) qui consiste à fractionner les acides suivant une ancienne méthode due à Liebig et à les identifier dans chacune des fractions obtenues par la méthode classique de Duclaux.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

3 grammes de substance sont mis en suspension dans 50 centimètres cubes d'eau ; on ajoute peu à peu 360 centimètres cubes d'une solution de permanganate de potassium à 5 % : soit 18 grammes d'oxydant ; on brasse mécaniquement le mélange pendant cinq à six heures. On termine en chauffant au bain marie pendant deux heures. Quand tout le permanganate est réduit, on essore le produit et le filtrat acidifié par l'acide sulfurique est distillé et séparé en deux fractions 1 et 2.

La moitié de chacune des fractions est saturée exactement par la soude et, après y avoir ajouté l'autre moitié, distillée de nouveau : on recueille jusqu'à ce qu'il ne passe plus sensiblement d'acide.

1 et 2 donnent ainsi 1a et 2a. Le résidu de la distillation est additionné d'un excès d'acide sulfurique et

soumis de nouveau à la distillation jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'acide volatil ; on obtient ainsi 1b et 2b.

Les fractions 1a et 1b, 2a et 2b ainsi obtenues, peuvent de nouveau être séparées et donnent alors de nouvelles fractions 1a₁, 1a₂, 1b₁, 1b₂ 2a₁, 2a₂ 2b₁, 2b₂.

Les acides contenus dans ces différentes fractions sont caractérisés en effectuant la distillation sur 110 centimètres cubes, dont le titre est déterminé au moyen d'une solution alcaline. On calcule alors en centièmes les proportions d'acides contenues dans les 10, 20, 30, ... 100 premiers centimètres cubes et compare aux chiffres de Duclaux.

Cm ³	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
1b.....	6,1	12,1	18,8	25,6	32,7	40,2	49,1	57,4	67,6	80,7
2b.....	5,9	12,1	18,7	25,6	32,7	40,2	48,8	57,4	67,5	80,5
Acide acétique...	5,9	12,1	18,7	25,6	32,7	40,4	48,7	57,5	67,5	80
1a ₂	13	22,2	33,5	44,4	47,2	55,5	63,9	72,2	80,6	91,7
1a ₃	12,1	22,6	33,5	44	50,5	60	70	80	85	93,3
Acide propionique.	11,5	22,8	33,5	44	54	63,3	72,5	81	88,5	95

Les chiffres ainsi trouvés sont presque identiques à ceux donnés par Duclaux pour l'acide acétique dès le premier fractionnement, c'est-à-dire avec les portions 1b et 2b ; au contraire, pour l'acide propionique il faut répéter le fractionnement de Liebig au moins trois fois et ce n'est que dans la fraction 1a₃ qu'on arrive à isoler l'acide propionique.

L'acide acétique et l'acide propionique sont donc tous deux présents dans les produits d'oxydation du carbure,

mais ce dernier en quantités très faibles : en conséquence, le mélange de carbure est constitué par du pentadiène 1.3 avec des traces de pentadiène 1.2 (1).

Constantes du pentadiène 1.3. — La fraction brute 38-43 degrés est soumise à une rectification soignée à l'aide d'une colonne Crismer. On obtient une légère fraction de tête 38-40 degrés et la majeure partie du produit passe entre 41 et 43 degrés.

C'est le point d'ébullition indiqué pour le pentadiène 1.3. La mesure des constantes physiques prises sur cette dernière fraction donne des chiffres très voisins de ceux déjà obtenus par Reif (15) et divers auteurs qui ont préparé ce carbure.

$$d_0^{19} 0,6812$$

$$d_0^0 0,6944$$

$$n \frac{12}{D} 1,4296$$

$$n \frac{14}{D} 1,4303$$

R. M. Trouvé : 23,30 Calculé : 24,35 (Roth).
24,32 (Bruhl).

Enfin, nous nous sommes assurés par une com-

1. M. Ch. Prévost (25) vient de mettre en évidence dans le mélange des carbures obtenus par déshydratation du vinyléthyl-carbinol, en les transformant en acétines, par l'intermédiaire des dérivés dibromés, l'existence du carbure acétylénique le pentine 2 : $\text{CH}^2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$.

Il ne pouvait donc être différencié du mélange des isomères diéthyléniques 1.2 1 3 : les acides résultant de l'oxydation de ce carbure étant les mêmes que ceux provenant de l'oxydation du mélange des diéthyléniques.

bustion que le produit brut répondait bien à la formule C^5H^8 .

Analyse :

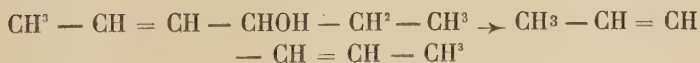
Substance : 0 gr. 1485.

			Trouvé , Calculé pour C^5H^8	
Trouvé : CO^2	0,4696	C %	86,18	88,2
H^2O	0,1668	H %	12	11,76

II. — HEXADIÈNES C^6H^{10}

Par analogie avec le cas des pentadiènes on devrait s'attendre à trouver principalement l'hexadiène 1.3 ; ce composé a été isolé par Fournier (19) il bout entre 72 et 76 degrés. Or, je n'ai pas pu, par rectifications successives, isoler un corps distillant entre ces limites de températures. Les carbures isolés de la déshydratation du vinylpropylcarbinol passent de 70 à 80 degrés.

L'oxydation permanganique effectuée comme précédemment a mis en évidence, à côté du carbure 1.3 attendu, la présence de l'hexadiène 2.4. Ce carbure a pris naissance par déplacement intramoléculaire des liaisons éthyléniques. Ce dernier corps a été préparé par Reif (15) par déshydratation de l'éthylpropénylcarbinol.

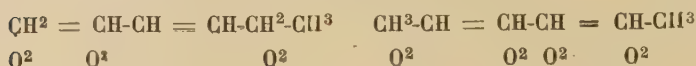


Il bout à 82 degrés, d'où la difficulté de le séparer de son isomère.

La caractérisation de l'acide acétique et de l'acide

propionique dans les produits d'oxydation indique nettement la présence des deux isomères précités.

En effet l'oxydation conduit à la formation de ces deux acides d'après les schémas suivants :



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

3 grammes de carbure sont mis en suspension dans 50 centimètres cubes d'eau.

On ajoute peu à peu la quantité théorique de permanganate de potassium à 5 %.

Le mélange est brassé mécaniquement pendant six heures et l'oxydation, commencée à froid, est terminée au bain marie. Le produit de la réaction est essoré et la solution, acidifiée par l'acide sulfurique, est distillée et fractionnée comme dans le cas précédent.

Une première identification suivant la technique de Duclaux sur les 110 premiers centimètres cubes de distillat donne les résultats suivants.

Acide acétique. . .	5,9	12,2	18,7	25,6	32,7	40,4	48,7	57,5	67,5	80
Trouvé.	8,9	16,2	26,3	34,3	44	51,8	66,2	71	78,1	86,3
Acide propionique .	11,5	22,8	38,3	44	54	63,3	72,5	81	88,5	95

On est bien en présence d'un mélange des deux acides.

Caractérisation de l'acide propionique. — La solution obtenue est épuisée à l'éther. L'acide propionique étant plus soluble dans l'éther que dans l'eau passe dans la solution étherée. Après élimination du solvant, le résidu dilué dans 140 centimètres cubes d'eau est distillé sui-

vant la technique de Duclaux. Les chiffres obtenus sont encore un peu éloignés de ceux de l'acide propionique.

On fait alors un fractionnement de Liebig ; après une nouvelle distillation les chiffres obtenus concordent avec les chiffres théoriques.

trouvé.....	12	23,2	33,6	43	52,3	63,2	71,3	80,1	86,4	94,2
Acide propionique..	11,5	22,8	33,5	44	54	63,3	72,5	81	86,3	95

Caractérisation de l'acide acétique. — Le résidu de l'épuisement par l'éther est distillé puis additionné de soude jusqu'à être franchement alcalin. La solution est alors concentrée, puis acidifiée à nouveau et on distille.

Le distillat est fractionné par la méthode de Liebig en deux parties a et b.

Une détermination sur 110 centimètres cubes de la fraction b, conduit à des chiffres très voisins de ceux de l'acide acétique.

trouvé.....	6	12,1	18,7	25,5	32,6	40,4	48,9	57,3	67,5	80,5
Acide acétique.....	5,9	12,2	18,7	25,6	32,7	40,4	48,7	57,3	67,5	80

Essai de séparation des isomères 1.3 et 2.4. — On s'assure tout d'abord par une analyse que le mélange répond bien à la formule C^6H^{10} .

Substance 0 gr. 1550.

CO_2 : 0,4956	C % trouvé :	87,2	Calculé pour C^6H^{10} :	87,8
H_2O : 0,1636	H % trouvé :	11,87	—	12,07

En réunissant les fractions 70-80 degrés (carbures bruts) et 80-90 degrés susceptibles de contenir l'hexadiène 2.4 (Eb 82°), le fractionnement serré du mélange

ne permet pas la séparation des deux isomères. La densité de la petite quantité distillant entre 80 et 82 degrés est :

$$D_0^0 : 0,7233 \quad D_0^{13^5} : 0,710$$

Rappelons que Reif a indiqué 82 degrés pour le point d'ébullition de l'hexadiène 2.4.

III. — HEPTADIÈNES C⁷H¹²

La déshydratation conduit à l'obtention des trois carbures suivants :

Le méthyléthylérythrène ou heptadiène 2.4CH³ — CH = CH — CH = CH — CH² — CH³.

Le propylérythrène ou heptadiène 1.3CH² = CH — CH = CH — CH² — CH² — CH³.

Et des traces de butylallène ou heptadiène 1.2CH² = C = C — CH² — CH² — CH² — CH³

ces deux derniers issus du mécanisme normal de déshydratation ; le premier formé par migration intramoléculaire des liaisons éthyléniques. C'est le cas le plus compliqué que j'ai étudié, le carbure allénique n'ayant pu être caractérisé avec certitude, dans le mélange des hexadiènes.

C'est encore par l'oxydation permanganique que j'ai mis en évidence les carbures formés ; elle conduit à un mélange d'acides butyrique, propionique et acétique, identifiés très nettement, ce qui permet de pouvoir affirmer l'existence des isomères 1.3 et 2.4. Quant à l'acide valérianique, nous n'avons réussi qu'à le mettre en évidence à l'état de traces : en effet la courbe expérimentale

tales après fractionnements répétés dépassait la courbe théorique de l'acide butyrique, surtout dans la première moitié comptée à partir de l'origine.

Peut-être sa concentration dans le mélange était-elle très faible, et on sait que les déterminations de Duclaux doivent être effectuées sur des solutions contenant au moins 1 % d'acide.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

5 grammes de carbure sont mis en suspension dans 125 centimètres cubes d'eau, on ajoute par petites fractions 21 grammes de permanganate de potassium dissous dans 400 centimètres cubes d'eau. La masse est agitée mécaniquement pendant dix heures à froid puis chauffée au bain-marie pendant cinq heures jusqu'à ce que tout le permanganate soit décoloré.

Le produit de la réaction est essoré, et le filtrat acidifié par l'acide sulfurique est distillé et séparé en 6 fractions.

1. 150 cme.	40 cme. correspondant à	1 cme.	7	NaOH	0,14 N
2. 150 —	—	1 —	5	—	—
3. 195 —	—	1 —	3	—	—
4. 230 —	—	1 —	2	—	—
5. 200 —	—	1 —	1	—	—
6. 270 —	—	1 —	1	—	—

Plusieurs fractionnements de Liebig sont nécessaires pour permettre d'obtenir des résultats voisins des chiffres théoriques en effectuant sur ces fractions obtenues des distillations sur 110 centimètres cubes.

Voici les résultats obtenus. Je donnerai seulement

ceux correspondants aux courbes les plus voisines de celles des acides trouvés en faisant remarquer que cette fois l'acidité est rapportée aux 100 premiers centimètres cubes.

Acide valéria- nique	1a ₂	Acide buty- rique	2a ₂	3b ₃	Acide propio- nique	2b ₃	3b ₂	5b	Acide acétique
30	22,2	17,6	17,9	14,4	12,1	9,4	9,1	8,4	7,4
53	39	33,6	31,8	27	24	18,4	18,1	16,5	15,2
69,5	50	47,5	43,5	37,6	35,3	27,6	27,1	25,6	23,4
81	61,1	60	56,3	50	46,2	37,3	36,2	34,4	32
88,5	72,2	70,6	66,3	60,2	56,8	45,3	46,1	43,4	40,9
93,5	81,1	79,5	75,5	69,2	66,7	55,6	54,6	53,4	50,5
96,5	88,8	86,5	83,1	76,3	76,2	64,7	64,7	64,5	60,6
98,3	93,3	92,5	90	83,5	85	74,8	74,6	75,5	71,9
99,5	98,3	97	95,5	93,4	93	86	86,1	86,1	84,5
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Le résultat est évident, on est en présence d'un mélange des trois acides acétique, propionique et butyrique avec des traces d'acide valérianique.

Essai de séparation des isomères. — De ces trois isomères un seulement a déjà été isolé :

L'heptadiène 2.4 qui bout à 104-106 degrés.

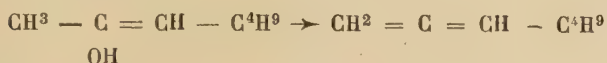
L'heptadiène 1.3 n'a pas jusqu'ici été préparé ; quant à l'heptadiène 1.2 (1) sans avoir été caractérisé d'une manière certaine, on peut penser qu'il a été entrevu dans les produits provenant de l'action de l'alumine chauffée à 350 degrés sur un mélange d'alcool butylique et d'acétone. Cette réaction a été étudiée par MM. Charles Verzmann et Stanley Frederick Garnack (20) ; ces auteurs

1. M. M. Boins (26) indique pour l'heptadiène 1.2 qu'il vient d'isoler Eb. 103-106 degrés, Cf. note, page 50.

obtiennent de la méthylamylcétone dont la déshydratation conduit à un heptadiène. Eb. 94-96 degrés.

Le mécanisme de la réaction semble indiquer comme seule possible la formation de l'heptadiène 1.2.

La méthylamylcétone réagissant sous forme éolique donne en effet :



La fraction 95-105 degrés a été rectifiée soigneusement et nous avons pu recueillir les différentes portions suivantes :

I	II	III	IV
< 96°	96°-101°	101°-104°	104°-106°

Les deux seules importantes étant celles passant respectivement entre 96-101 et 104-106 degrés.

La fraction I est excessivement réduite : 1 centimètre cube environ sur 25 centimètres cubes rectifiés. Elle contient sans doute de l'heptadiène 1.2.

La fraction II est constituée vraisemblablement par l'heptadiène 1.3.

Quant à la fraction IV c'est de l'heptadiène 2.4 à peu près pur. Les mesures des constantes physiques de ce dernier ont donné en effet des chiffres très voisins de ceux obtenus par Reif (15).

$$D_0^0 \text{ 0,7436}$$

$$D_0^{14} \text{ 0,734}$$

$$N_D^{16} \text{ 1,4524}$$

$$\text{R M trouvé : 33,41. Calculé : } \frac{\text{Roth}}{33,54} \quad \frac{\text{Bruhl}}{32,48}$$

Bien que la pureté de la fraction 96-101• ne soit pas certaine nous avons pris les mesures des constantes physiques. Elles représentent donc des valeurs très approchées de celles de l'heptadiène 13.

D_0^{14} 0,7333

$N_D^{14.8}$ 1,4373

R M trouvé : 34,26. Calculé : $\frac{\text{Roth}}{33,39}$ $\frac{\text{Bruhl}}{32,48}$

Enfin, une analyse effectuée sur la fraction brute du début confirme que le mélange répond à la formule C^7H^{12} .

Substance : 0 gr. 2586

trouvé : H^2O 0,288

— CO^2 0,8158

H % trouvé : 12,37

C % — 86,03

calculé pour C^7H^{12} : 12,3

— 87,5

CHAPITRE III

Bromuration des carbures diéthyléniques.

L'action du brome sur les doubles liaisons a donné lieu à de nombreuses expériences. Elle a principalement été étudiée par Thiele qui a émis l'hypothèse dite des valences partielles. Cette théorie que nous ne rappellerons pas ici, permet d'interpréter commodément le résultat expérimental suivant : un composé possédant dans sa chaîne carbonée le groupement $\text{— CH} = \text{CH} \text{— CH} = \text{CH} \text{—}$ fixe non pas quatre atomes de brome, comme la présence de deux doubles liaisons semblerait le laisser prévoir, mais deux seulement. Il y a alors migration de la double liaison qui n'est pas attaquée par le brome et on obtient un dibromure non saturé possédant le groupement $\text{— CHBr} \text{— CH} = \text{CH} \text{— CHBr} \text{—}$.

Les carbures obtenus dans la déshydratation des vinylalcoyls carbinols, si l'on excepte les carbures alléniques $\text{CH}^2 = \text{C} = \text{CH} \text{— R}$ identifiés dans les mélanges, possèdent deux doubles liaisons conjuguées, que ce soient les composés 1. 3. $\text{CH}^2 = \text{CH} \text{— CH} = \text{CH}^2 \text{— R}$ ou leur isomères 2. 4. $\text{CH}^3 \text{— CH} = \text{CH} \text{— CH} = \text{CH} \text{— R}$.

L'action du brome devait donc conduire à un mélange complexe de composés bromés. En effet, l'action du

brome suivant le mécanisme indiqué ci-dessus n'est pas exclusive et l'on a également saturation totale des carbures par le brome avec formation d'un tétrabromure.

Après plusieurs auteurs, il convient cependant d'attirer l'attention sur la manière dont se comporte l'halogène suivant que l'on opère directement ou en présence d'un solvant. En effet, conformément à ce que signalent Duden et Lemme (21) et après eux Reif (15), l'action du brome en solution chloroformique ou sulfocarbonique sur l'hexadiène 2. 4 a conduit uniquement à un dibromure. Au contraire, le brome pur et sec agit sur ce même carbure en provoquant la formation d'un tétrabromure.

Le pentadiène 1. 3 et les heptadiènes se comportent de même. L'absorption de quatre atomes de brome, encore qu'elle soit lente et difficile pour ces derniers corps, est réalisée en présence du brome pur et anhydre.

Nous étudierons successivement l'action du brome en milieu sulfocarbonique ou chloroformique, puis la bromuration directe en l'absence du solvant.

Pour ce qui est du pentadiène, l'étude était relativement facile puisqu'elle portait sur la bromuration d'un seul composé.

Il n'en fut pas de même pour les hexadiènes et les heptadiènes où la présence de 2 carbures au moins rendait la séparation des dérivés dibromés plus délicate.

Les expériences relatives à ces mélanges furent d'ail-

leurs conduites de manière différente : avec le mélange d'hexadiènes, dont je possédais une quantité assez faible, la bromuration fut effectuée sur le mélange et je m'efforçai ensuite d'en séparer les dérivés bromés. Au contraire, avec les heptadiènes, ayant réussi à isoler l'isomère 2. 4, celui-ci a d'abord été soumis à l'action du brome. J'ai opéré ensuite d'une manière analogue sur la fraction où je pensais trouver le carbure 1.3 presque pur, c'est-à-dire celle passant entre 96°-101°.

Enfin, je me proposais de vérifier la constitution des dérivés tétrabromés en passant de ceux-ci aux carbures diacétyléniques correspondants : ce travail a été publié récemment par M. Prévost (24).

I. — BROMURATION DU PENTADIÈNE 1.3 EB. 41-43°

1) Action d'une solution chloroformique du Brome.

1 gr. 4 de carbure soit $\frac{1}{50}$ de molécule sont dissous dans 20 centimètres cubes de chloroforme récemment distillé. On ajoute goutte à goutte 6 gr. 4 de brome pur et sec dissous dans 30 centimètres cubes de chloroforme.

Le mélange est agité constamment et maintenu dans un mélange de glace et de sel. La solution conserve une coloration jaune persistante après addition de 25 centimètres cubes de la solution, soit 80 % de la quantité calculée pour quatre atomes de brome.

Le liquide est abandonné dans le mélange réfrigérant

pendant trois heures. Il contient un peu d'eau ; on le sèche dans le vide sur acide sulfurique et le chloroforme est éliminé dans le vide par distillation avec une longue colonne. Le résidu faiblement coloré en jaune est abandonné dans le vide sur la chaux pendant vingt heures puis distillé ensuite dans le vide. Après 2 tours de rectification on obtient une seule fraction passant sans point fixe entre 75-80°/12 millimètres qui est constitué uniquement par un dibromopentène.

Dosage de brome :

Substance : 0 gr. 2269 BrAg : 0,3689 Br % trouvé : 69,18
Calcul pour $C^5H^8Br^2$: 70,17.

2) Action directe du brome.

A 5 grammes de pentadiène 1.3 refroidis vers 15° dans un mélange de glace et de sel, on ajoute goutte à goutte la quantité théorique de brome pur, séché sur anhydride phosphorique et calculé à raison de Br^4 pour C^5H^8 .

La réaction est très violente et il faut agiter constamment. Après addition d'environ 85 % du brome le mélange prend une coloration rouge orangée qu'il conserve jusqu'à la fin de l'opération. Après un séjour dans le vide sur la chaux pour chasser le brome en excès, le produit s'est en partie solidifié ; on l'essore, le filtrat et le précipité sont examinés séparément.

Le précipité est constitué par des aiguilles très fines, fusibles à 112 degrés au bain de mercure.

Après recristallisation dans l'alcool absolu bouillant, le point de fusion constant est de :

113° au bain de mercure

114° au tube capillaire

C'est la température indiquée pour la fusion du tétra-bromo 1. 2. 3. 4 pentane.

Dosage Br :

Substance : 0 gr. 3431 BrAg : 0 gr. 6638 Br % trouvé : 82,04
Calculé pour $C^5H^8Br^4$: 82,47.

La partie liquide provenant de l'essorage du produit brut de la bromuration est distillé dans le vide. On sépare après un premier tour une fraction liquide d'un résidu qui cristallise dans le ballon.

Ce résidu, après lavage, fond à 113°. C'est du tétra-bromo 1.2.3.4 pentane. Le produit liquide repris dans un second tour passe exclusivement entre 85°-90°/20 mm. C'est un dibromopentane. Rappelons qu'en solution chloroformique le dibromopentane obtenu bouillait entre 75° et 80°/12 mm.

3) Autre préparation du carbure et de ses dérivés bromés, obtenus précédemment.

J'ai préparé le pentadiène 1.3 par une voie toute différente et je l'ai fait réagir sur le brome dissous dans le chloroforme ou sur le brome anhydre.

Le carbure a été obtenu d'après la méthode de Ostromysslensky (22).

Cet auteur fait passer un mélange d'aldéhyde éthylique et d'alcool propylique ou isopropylique sur de l'alumine chauffé à 400 degrés ; il y a formation d'un glycol qui se déshydrate pour donner naissance à du pentadiène 1.3.



On fait passer un mélange de 22 grammes d'aldéhyde provenant de paraldehyde fraîchement dépolymérisée, au moyen d'une trace d'acide sulfurique, avec 30 grammes d'alcool propylique et 12 gr. 5 d'eau, dans un tube contenant de l'alumine anhydre chauffé à 400 degrés à l'aide d'une grille à analyse. Ce tube est relié à un récipient refroidi dans un mélange de glace et de sel.

Les gaz non condensés sont ensuite conduits dans un flacon contenant du brome.

Nous n'avons pratiquement pas pu isoler de carbure à l'état liquide mais le dégagement gazeux par contre est très abondant. Il décolore rapidement le brome.

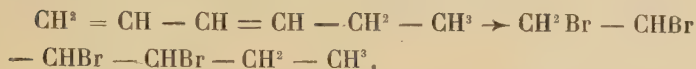
Dans une première expérience les gaz barbotent dans une solution de brome dans le chloroforme. Après décoloration totale, on arrête l'opération, le chloroforme est éliminé par distillation, une seconde rectification conduit à un dibromure analogue à celui obtenu précédemment.

Dans une seconde expérience les gaz sont recueillis dans du brome pur et sec. Après élimination de l'excès du brome sur la chaux, il se dépose quelques cristaux fusibles à 114 degrés.

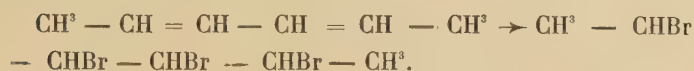
II. — BROMURATION DU MÉLANGE D'HEXADIÈNES 70°-80°

Ce mélange sur lequel a été effectuée la bromuration est constitué par les hexadiènes 1.3. et 2.4. Théoriquement, la fixation de quatre atomes de brome sur l'hexa-

diène 1.3 conduit au tétrabromohexane 1.2.3.4 :



la saturation complète de l'hexadiène 2.4 donnerait le tétrabromohexane 2.3.4.5.



Reif (15) a obtenu ce dernier par la voie qui vient d'être indiquée. Fournier (19) a isolé le tétrabromohexane 1.2.3.4, bien qu'il ait opéré en milieu chloroformique. Nous n'avons pas réussi à répéter la même expérience et toutes les fois que nous avons effectué la bromuration dans des conditions analogues, c'est un dibromure Eb : 111°/25 mm. qui s'est formé. Il convient de remarquer que Fournier a bromé l'hexadiène 1.3, tandis que j'opérais sur le mélange des isomères 1.3 et 2.4.

1) Action du Brome en solution chloroformique.

Dix grammes de carbure sont dissous dans six fois leur volume de chloroforme on verse goutte à goutte 19 gr. 5 de brome dissous dans le double de son poids de chloroforme.

La masse est constamment agitée et le mélange est refroidi à — 15 degrés ; quand le brome n'est plus absorbé l'opération est arrêtée et le mélange abandonné à lui-même pendant quelques heures. Le chloroforme est ensuite chassé par un courant d'air sec. Le résidu dis-

tillé, passe en majeure partie entre 111° - $112^{\circ}/25$ mm.
C'est le dibromohexane obtenu par Duden et Lemme.

Dosage Br :

Substance : 0 gr. 1577	Br % calculé pour $C^6H^{10}Br^2$: 66,1
BrAg : 0 gr. 244	trouvé : 65,8

2) Action du Brome pur.

On opère comme pour le pentadiène en versant 30 grammes de brome dans 10 grammes de carbure refroidi à -15 degrés.

L'excès de brome est chassé sur la chaux dans le vide et le produit obtenu essoré.

Les cristaux et la partie liquide sont examinés séparément. Ces cristaux sont à peine solubles dans l'alcool absolu à froid. Ils sont entièrement solubles dans l'alcool absolu bouillant.

Après recristallisation, ils sont fusibles à $179^{\circ}5$ (tube capillaire).

Reif (15) a trouvé pour le tétrabromohexane 2.3.4.5 F : 180 degrés.

Dosage Br :

Substance : 0 gr. 1881	Br % calculé pour $C^6H^{10}Br^4$: 79,6
BrAg : 0 gr. 3504	trouvé : 79,2

Etude de la fraction liquide. — On s'assure d'abord que le liquide n'est pas constitué par un tétrabromure liquide isomère du précédent.

Dosage Br :

Substance : 0 gr. 2589	Br % calculé pour $C^6H^{10}Br^2$: 66,1
	trouvé : 71,8
BrAg : 0 gr. 437	calculé pour $C^6H^{10}Br^4$: 79,6

On se trouve donc en présence d'un mélange de tétra et de dibromures. Une première rectification permet d'isoler une fraction 90°-100°/12 mm. et un résidu qui cristallise dans le ballon. Ces cristaux sont dissous dans l'alcool absolu bouillant mais cette fois plusieurs cristallisations sont nécessaires pour isoler le tétrabromure F 179°5 et encore n'en obtient-on seulement que quelques cristaux.

Les eaux-mères alcooliques, auxquelles sont ajoutées celles provenant de la cristallisation du tétrabromure solide obtenu directement, sont traitées par l'eau qu'on ajoute jusqu'à ce qu'il se produise un léger trouble. On laisse alors évaporer une partie de l'alcool dilué. On essore les cristaux déposés et on recommence le même traitement jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus de cristaux. On isole ainsi un nouveau tétrabromure F : 88°5-89°. Il semble que ce soit le tétrabromohexane 1.2.3.4.

Fournier qui l'a préparé pour la première fois indique en effet F: 91 degrés.

Dosage Br :

Substance : 0 gr. 058	Br % calculé pour $C^6H^{10}Br^4$: 79,6
BrAg : 0 gr. 110	trouvé : 80,1

Enfin, la fraction 90°-100°/12 mm. séparée des cristaux qui ont fourni les deux tétrabromures isomères est redistillée une seconde fois. Elle passe presque exclusivement entre 110°-111°/25 mm. C'est le dibro-

mure obtenu précédemment par action du brome en solution chloroformique.

Dosage Br :

Substance : 0 gr. 1986	Br % calculé pour $C^6H^{10}Br^2$: 66,4
Br Ag : 0 gr. 310	trouvé : 66,4

Il ressort donc de ces expériences qu'on se trouve bien en présence d'un mélange des deux hexadiènes en position 1.3 et 2.4 puisque les deux tétrabromures se retrouvent après la bromuration. En outre, la présence du diéthylénique 2.4 est assez nette. Son tétrabromure est plus abondant et cristallisé avec une très grande facilité. Au contraire, le tétrabromohexane 1.2.3.4 ne semble pouvoir être isolé en quantités suffisantes pour la caractérisation qu'après élimination du dibromure présent dans le mélange. La présence de ce dernier corps empêcherait sans doute la cristallisation du tétrabromure 1.2.3.4.

III. — BROMURATION DES HEPTADIÈNES

La rectification du produit brut 95°-103° nous avait permis d'isoler deux fractions. La première, 104°-106° est constituée par de l'heptadiène 2.4, la seconde 96°-101° très vraisemblablement par son isomère 1.3. Ce dernier corps n'a jamais été isolé, le tétrabromoheptane 1.2.3.4 obtenu par action directe du brome sur ce carbure est inconnu. Toutefois, Cohen et Dakin (23) signalent l'existence d'un tétrabromoheptane F : 88°-90° obtenu par action du brome en présence du couple aluminium magnésium, sur l'heptane provenant de la distillation

du pétrole. La position des atomes de brome n'a pas été déterminée.

Le tétrabromoheptane 2.3.4.5 a été isolé par Reif (15) par action du brome sur l'heptadiène 2.4. Il cristallise très difficilement et cet auteur a pu seulement en obtenir quelques cristaux fusibles à 112 degrés.

Nous avons successivement étudié l'action du brome sur la fraction 104°-106° et sur la fraction 96°-101 degrés.

1) Bromuration de l'heptadiène 2.4 Eb : 104°-106°

On opère comme dans le cas des homologues inférieurs.

Cependant l'absorption du brome est lente et incomplète : 75 % seulement de la quantité théorique.

Le produit de la réaction est abandonné pendant vingt quatre heures dans le vide sur de la chaux et de l'acide sulfurique afin d'éliminer les traces de carbure non attaqué et le brome non combiné.

Après ce temps, il s'est déposé quelques aiguilles que l'on recueille et qui, séchées sur une plaque poreuse, fondent à 109 degrés (bain de mercure). Leur très faible quantité empêche toute recristallisation et même il est impossible d'effectuer le dosage du brome. Il semble toutefois que l'on se trouve en présence du tétrabromoheptane 2.3.4.5 dont Reif avait isolé également avec beaucoup de difficulté quelques aiguilles fusibles à 112 degrés ; le produit en effet n'a pas été recristallisé ; séché simplement sur plaque poreuse, il peut contenir encore quelques traces de composé liquide qui abaisse son point de fusion.

Partie liquide.

Le dosage de brome sur la partie liquide indique que l'on se trouve en présence d'un mélange de tétra et de dibromure.

Substance ;	0 gr. 2153	Br. % calculé pour $C_7 H^{12} Br^4$:	76, 9
BrAg ;	0 gr. 3396	trouvé ;	67, 1
		calculé pour $C_7 H^{12} Br^4$:	62, 5

Il se fractionne difficilement. Cependant on arrive à séparer deux fractions.

L'une 110-115° /13 mm dont la majeure partie passe entre 112-113° /13 mm. l'autre 166-167° /13 mm.

On dose successivement le brome dans ces deux parties.

Fraction 110-115° /13 mm.

Substance ;	0 gr. 1706	Br. Ag ; 0.2526	Br. % trouvé ;	63, 0
			calculé pour $C_7 H^{12} Br^2$:	62, 5

Fraction 163-167° /13.

Substance ;	0 gr. 1877	Br. Ag ; 0.335	trouvé ;	75, 6
			Br. % calculé pour $C_7 H^{12} Br^4$;	76, 9

L'action directe du brome sur l'heptadiène 2.4 conduit donc à un mélange de tétra et de dibromure liquide.

2) Bromuration de la fraction 96°-101°

La bromuration est effectuée dans des conditions identiques à la précédente. L'absorption du brome est assez lente et, comme pour l'heptadiène 2.4, on ne peut en fixer que 75 % de la quantité théorique.

Malgré un séjour prolongé dans le vide en présence de chaux et d'acide sulfurique, il ne se dépose pas de produit cristallisé.

Le liquide est alors distillé dans le vide.

On obtient :

4 cm ³	101-104° /13 mm.
0 cm ³ 5	104-115°
2 cm ³	115-120°
0 cm ³ 5	163-167°
2 cm ³ 5	167-170° /13 mm.

On dose le brome dans les trois fractions 101-104° 115-120°, 167-170°.

1. Fraction 101-104° /13 mm.

Substance : 0 gr. 1294.

Br. Ag :	0 gr. 192.	Br. %. Calculé pour C ⁷ H ¹² Br. ² :	62, 5
		trouvé :	63, 1

On a donc un dibromure différent de celui obtenu par la bromuration de l'heptadiène 2.4. Il distille à une température inférieure de 10° à celle du dibromure provenant de l'heptadiène 2.4.

2. Fraction 115-120° /13 m.

Substance : 0 gr. 1056 Br. %. Calculé pour C⁷H² Br.⁴ : 76,9

Br. Ag :	0 gr. 108	trouvé :	67, 6
		calculé pour C ⁷ H ¹² Br. ² :	62, 5

Cette fraction est donc un mélange de dibromure et tétrabromure.

3. Fraction 167-170° /13 mm.

Substance : 0 gr. 165.

Br. Ag ;	0 gr. 2954	Br. % calculé pour C ⁷ H ¹² Br. ⁴ :	76, 9
		trouvé :	76, 18

Donc tétrabromure probablement isomère de celui passant entre 163 et 107° /14 mm. obtenu avec l'heptadiène 2.4 (Décalage de 4° environ).

CONCLUSIONS

Dans la préparation des vinylalcoylcarbinols, j'ai pris le soin de doser le magnésien réellement formé pour ne condenser que la quantité théorique d'acroléine ; les rendements sont ainsi :

50 %	pour le	vinyléthylcarbinol
45 %	—	propylcarbinol
60 %	—	butylcarbinol

L'oxydation catalytique de ces alcools sur argent, sur acide vanadique, sur charbon, ou l'oxydation chimique par divers réactifs n'a pas conduit aux cétones vinylées attendues. Suivant les conditions expérimentales, on constate l'inaltération ou la destruction de la molécule mise en œuvre.

En ce qui concerne l'oxydation des alcools en général sur argent, j'ai montré l'efficacité de la toile d'argent du commerce, ce qui supprime la préparation de l'amiante imprégnée de métal réduit.

Les vinylalcoylcarbinols passant sur nickel ou sur cuivre réduit s'isomérisent en éthylalcoylcétones par suite de la fixation de l'hydrogène, libéré du groupement fonctionnel alcool secondaire, sur la double liaison.

Même en opérant dans le vide, l'isomérisation s'est produite pour l'alcool allylique.

Les proportions d'éthylalcoylcétones formées, varient entre 63 et 78 % des quantités théoriques, suivant la nature du catalyseur et la température de catalyse.

Cette méthode est utilisable, au lieu du procédé par catalyse des acides (Senderens), lorsque la préparation d'un de ces acides est laborieuse. Elle est toutefois limitée au terme dont l'alcoyle est $C^8 H^{11}$.

La déshydratation des vinylalcoylcarbinols en système liquide au moyen du bisulfate de potassium a donné 30 % de carbures diéthyléniques. En présence d'acide benzène-sulfonique ou d'acide paratoluène-sulfonique, les résultats sont moins bons : 12 % au plus.

En système gazeux, l'alumine précipitée s'est révélée le meilleur catalyseur de déshydratation ; on atteint entre 250 et 300°, avec un débit horaire de 15 à 20 gr. d'alcool :

55 % de carbure pour le vinyléthylcarbinol	
62 %	— propylcarbinol
67 %	— butylcarbinol

L'emploi du sulfate d'aluminium, recommandé par Senderens pour les alcools saturés, n'est guère utilisable en ce cas ; on n'a pu éviter la réduction du sulfate, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et se forme des composés sulfurés distillant au-dessus du point d'ébullition des carbures.

La constitution des carbures diéthyléniques a été démontrée par oxydation permanganique et caractérisation des acides volatils formés par l'élégante méthode

de Duclaux combinée à leur séparation préalable par une ancienne méthode due à Liebig.

On a mis en évidence la formation du carbure érythrénique à côté des faibles quantités du carbure allénique (position 1. 2.).

En outre, dans le cas où il y a migration possible de la double liaison dans la chaîne carbonée (homologues supérieurs du vinyléthylcarbinol) on constate la formation en quantité d'un autre carbure érythrénique 2. 4.

J'ai attiré l'attention sur la manière dont se comporte le brome vis à vis des carbures érythréniqes ainsi obtenus, suivant que l'on opère directement ou en présence d'un solvant.

En solution chloroformique ou sulfocarbonique, on obtient un dibromure ; le brome pur et sec fournit un tétrabromure à côté d'un dibromure.

BIBLIOGRAPHIE

1. BLAISE (E.-E.) et MAIRE (M.). — Bull. Soc. Chimique, 4^e série, 3, 1908, p. 265.
2. DELABY (R.). — C. R., 175, 1922, p. 967.
3. JOB (A.) et REICH (R.). — Bull. Soc. Chimique, 4^e série, 33, 1923, p. 420.
4. MOUREU (Ch.) et MIGNONAC (G.). — Bull. Soc. Chimique, 4^e série, 29, 1921, p. 88.
5. BLAISE (E.-E.) et MAIRE (M.). — Bull. Soc. Chimique 4^e série, 3, 1908, p. 544.
6. SABATIER (P.) et SENDERENS (J.-B.). — Ann. Ch. et Phys., 8^e série, 4, 1905, p. 463.
7. BOUVEAULT (L.). — Bull. Soc. Chimique, 4^e série, 3, 1908, p. 123.
8. DOURIS (R.). — Thèse de doctorat ès sciences, 1913, p. 34.
9. BROCHET (A.). — C. R., t. 175, 1922, p. 816.
10. BOUVEAULT (L.) et LOCQUIN. — Bull. Soc. Chimique, 3^e série, 31, 1904, p. 1157.
11. BLAISE (E.-E.). — C. R., t. 133, 1901, p. 1218.
12. MASSON (H.). — C. R., t. 182, 1901, p. 483.
13. PICKARD (R.-H.) et KENYON (J.). — Chem. Soc., 103, 1913, p. 1936.
14. SENDERENS (J.-B.). — C. R., t. 146, 1908, p. 1212.
15. REIF (J.). — Berichte, 41, 1908, p. 2741.

16. WUYTZ (H.). — Bull. Soc. Chimique de Belgique, t. 26.
1912, p. 304.
17. SENDERENS (J.-B.). — Ann. Chimie et Physique, 8^e série.
t. 25, 1912, p. 476.
18. DELABY (R.). — Ann. de Chimie, 9^e série, 19, 1923, p. 295.
19. FOURNIER. — Bull. Soc. Chimique, 3^e série, 15, 1896,
p. 402.
20. VEIZMANN (Ch.), et GARNACK (Stanley-F.). — Chem. Soc.,
t. 117, 1920, p. 324.
21. DUDEN et LEMME. — Berichte, 35, 1902, p. 1338.
22. OSTROMYSSLENSKY et RABINOVITCH (P. N.). — Journal Soc.
Phys. et Chim. russe, t. 47, 1915, p. 1507.
23. COHEN (Julien-B.) et DUKIN (Henry-B.). — Chem. Soc.,
75, 1899, p. 896.
24. PRÉVOST (Ch.). — C. R., t. 182, 1926, p. 853.
25. — C. R., t. 182, 1926, p. 1475.
26. BOUIS (M.). — C. R., t. 182, 1926, p. 788.
— C. R., t. 183, 1926, p. 133.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Électrolyse : applications.

Vu et approuvé :

Paris, 2 décembre 1926.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

C. MAURAIN

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. LAPIE.

